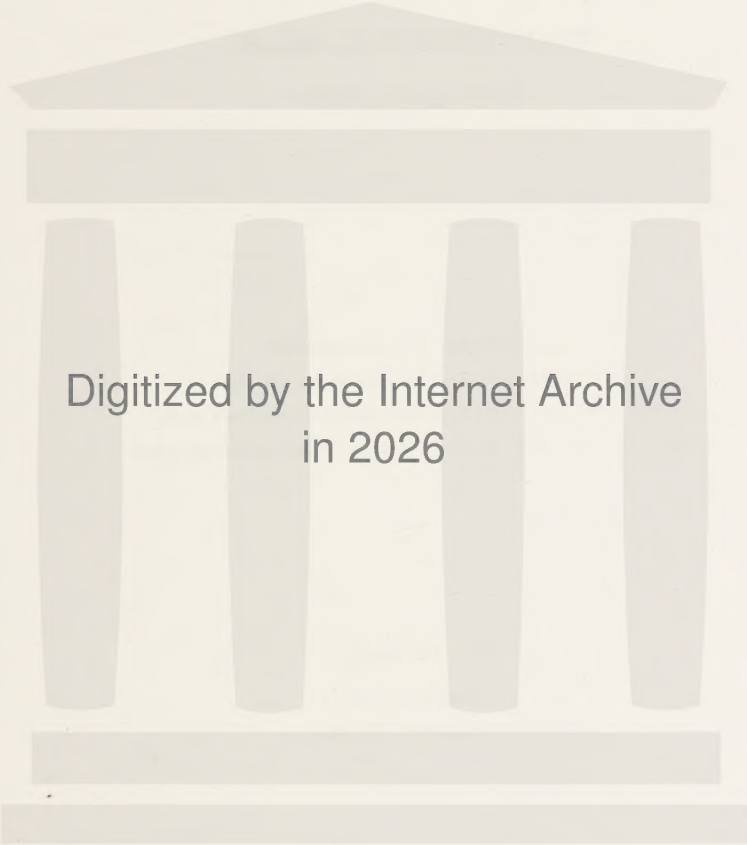


RÖNTGENBEUGUNGS - UNTERSUCHUNGEN
AN (Ag, Cu) J-EINKRISTALLEN
UNTER HOHEM DRUCK

Claus Dorner

1975
5



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551925_0041

RÖNTGENBEUGUNGS - UNTERSUCHUNGEN

AN (Ag, Cu)J-EINKRISTALLEN

UNTER HOHEM DRUCK

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Geowissenschaften der
Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Claus Dorner
aus Trossingen

München 1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.G. Huckenholz

Tag der mündlichen Prüfung: 25.2.1975

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A.	EINLEITUNG	1
B.	ENTWICKLUNG EINER RÖNTGENBEUGUNGSKAMERA FÜR HOHE GASDRÜCKE	3
1.1	Bisherige apparative Entwicklung	3
1.2	Anforderungen an eine Röntgenkamera für hohe Gasdrücke	7
1.3	Druckversorgung	9
1.4	Sicherheit	12
2.1	Röntgenröhre	12
2.2	Monochromator	14
2.3	Abschirmung	17
2.4	Blenden	17
3.1	Goniometerkopf	17
3.2	Druckzufuhr und Messung	19
3.3	Schwenkeinrichtung	20
3.4	Filmkassette	20
3.5	Autoklav	21
3.6	Absorption	26
C.	KRISTALLZUCHT	27
1.1	Auswahl der Verfahren	27
1.2	Züchtung unter hydrothermalen Bedingungen	29
1.3	Züchtung aus Gelen	30
2.1	Strukturen und Phasenbeziehungen bei Normaldruck	31
2.2	Silberjodid	32
2.3	Kupferjodid	35
2.4	Das System AgJ - CuJ	36
3.1	Vorbemerkungen zu den Experimenten	37
3.21	AgJ-Einkristalle aus Gelen	38

3.22	Züchtung von AgJ-Einkristallen unter hydrothermalen Bedingungen	41
3.31	CuJ-Einkristalle aus Gelen	47
3.32	Züchtung von CuJ-Einkristallen unter hydrothermalen Bedingungen	49
3.41	Züchtung von (Ag,Cu)J-Mischkristallen unter hydrothermalen Bedingungen	50
3.42	Gitterkonstanten	53
D.	MESSUNGEN AN EINKRISTALLEN UND PULVERN	55
1.1	Bisherige Arbeiten zum Verhalten von AgJ und CuJ unter hohem Druck	55
1.11	Silberjodid	55
1.12	Kupferjodid	57
1.13	(Ag,Cu)J-Mischkristalle	57
2.1	Meßstrategie	58
2.2	Durchführung der Experimente	60
3.1	Messungen an Kupferjodid	62
3.2	Messungen an Silberjodid	63
3.21	Phasengrenzen	66
3.22	H ₁ -AgJ	70
3.23	H ₂ -AgJ	84
3.3	Messungen an Mischkristallen	85
3.31	Messungen an Einkristallen	93
3.32	Messungen an Pulvern	103
3.33	Interpretation der Mischkristall-Untersuchungen	105
E.	ZUSAMMENFASSUNG	111
F.	ANHANG	
	Berechnung des Autoklaven	113
G.	LITERATURVERZEICHNIS	119

A. EINLEITUNG

Für die Untersuchung des Reaktions- und Strukturverhaltens kristalliner Phasen ist vor allem seit den bahnbrechenden Arbeiten BRIDGMAN's (zusammengefaßt 1958) der Druck als freie Zustandsvariable nutzbar gemacht worden. Da es sich zeigt, daß nur eine geringe Anzahl von Hochdruckphasen gegen Rückumwandlungen so stark gehemmt sind, daß sie, wie Diamant als Hochdruckmodifikation des Kohlenstoffs, nach Druckentlastung metastabil erhalten bleiben, erschien es notwendig, Verfahren zu entwickeln, die die Untersuchung unter hohem Druck ermöglichen. Zur Aufklärung der Struktur von Hochdruckmodifikationen sind neben optischen, spektroskopischen, Leitfähigkeits- und Volumenmessungen in erster Linie Röntgenbeugungsverfahren geeignet. Über die zahlreichen apparativen Entwicklungen auf diesem Gebiet soll im anschließenden Kapitel kurz berichtet werden.

Die überwiegende Anzahl der bisher entwickelten Apparaturen erlaubt die Untersuchung von Pulvern mit Röntgenbeugungsverfahren. Bei vielen Fragestellungen ermöglichen Einkristallmessungen tiefergehende Aussagen als Untersuchungen an Kristallpulvern. Andererseits ist die Handhabung von Einkristallen unter hohem Druck ungleich schwieriger als das Arbeiten mit Pulvern.

Für die Untersuchung von Festkörperreaktionen wie Phasenumwandlungen, Mischkristallbildungen und Reaktionen von Festkörpern mit Gasen sollte eine Röntgenbeugungskamera entwickelt werden, die bei streng hydrostatischem Druck die Untersuchung von Einkristallen und Kristallpulvern bis ca. 10 kbar ermöglicht.

Als erstes Untersuchungsobjekt wurde die klassische Substanz der Erforschung von Hochdruckmodifikationen, Silber-

jodid, gewählt. An Silberjodid untersuchten MALLARD und LeCHATELIER (1883) den Einfluß des Drucks auf eine Phasenumwandlung. Dies scheint der erste Fall zu sein, daß die Hochdruckmodifikation einer Substanz im Laboratorium gefunden wurde. Die erste Aufklärung der Struktur einer Hochdruckmodifikation gelang JACOBS (1938) ebenfalls am Silberjodid.

Über das Druck-Mischungsverhalten von AgJ und CuJ liegen ausführliche Arbeiten von NEUHAUS und HINZE (1966) und HINZE (1969) vor. Obwohl Silberjodid und sein Mischungsverhalten mit Kupferjodid also schon gründlich untersucht wurde, erschien es reizvoll, einige Fragestellungen mit Einkristallmethoden erneut anzugehen.

Einkristalle der beiden Reinsubstanzen und ihrer Mischglieder stehen nicht von vorneherein zur Verfügung. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, Experimente mit dem Ziel der Züchtung von Einkristallen guter Qualität und definierter Zusammensetzung durchzuführen. Dabei sollte versucht werden, von der kubischen Silberjodidmodifikation mit Zinkblendestruktur, die bisher nur in Pulverpräparaten vorlag, Einkristalle zu züchten.

An geeigneten Einkristallen sollte dann das Hochdrucktransformationsverhalten der Reinsubstanzen, eventuell dabei auftretende Phasen und Umwandlungsmechanismen, an den Mischkristallen Festkörperreaktionen, wie Mischung und Entmischung untersucht werden. Aus diesen Aufgabenstellungen ergibt sich eine Aufteilung der Arbeit in drei Schwerpunkte:

- I Entwicklung einer Röntgenbeugungskamera für hohe Gasdrücke
- II Kristallzüchtexperimente
- III Messungen an (Ag,Cu)J-Einkristallen und -Pulvern.

B. ENTWICKLUNG EINER RÖNTGENBEUGUNGSKAMERA FÜR HOHE GASDRÜCKE

1.1 Bisherige apparative Entwicklung

Der Konstruktion von Apparaturen, die es erlauben, Röntgenbeugungsaufnahmen von Substanzen unter hohem Druck durchzuführen, stehen einige Schwierigkeiten entgegen. Die Materialien, die i.A. zur Herstellung von Autoklaven geeignet sind, absorbieren Röntgenstrahlen sehr stark. Man muß entweder in einem Gefäß Fenster anbringen, die röntgendurchlässig sind, oder Geräte komplett aus röntgendurchlässigem Material anfertigen. Beide Wege sind mit unterschiedlichem Erfolg beschritten worden. Die Druckerzeugung ist entweder direkt durch Stempel oder über ein druckübertragendes Medium, Flüssigkeit oder Gas, möglich. In einer Probe, die direkt zwischen Stempeln gedrückt wird, ist meist die Druckverteilung inhomogen, so daß die Angabe, welchem Druck das gerade durchstrahlte Volumenelement ausgesetzt ist, nicht einfach ist. Die ungleiche Druckverteilung bewirkt ferner Textureffekte in der Probe. Die Untersuchung von Einkristallen direkt zwischen Stempeln ist kaum möglich, da die Kristalle unter gerichtetem Druck meist zerstört werden.

Homogene Druckverteilung läßt sich bei Anwendung eines Übertragungsmediums erreichen. Hierzu dienen in erster Linie verschiedene Flüssigkeiten, aber auch Gase und bei sehr hohen Drücken Salze und Salzgemische, die plastisch reagieren. Diese Medien haben alle den Nachteil, einen hohen Streuuntergrund zu liefern.

Verschiedene Versuche wurden im Lauf der Zeit durchgeführt, um Röntgenbeugungsaufnahmen unter hohem Druck zu ermöglichen. FREVEL (1935) führte im Bereich bis zu 1 kbar Kompressibili-

tätsmessungen an CsJ durch, das in Kapillaren aus Pyrexglas eingefüllt war.

Der erste Nachweis einer Phasenumwandlung unter hohem Druck mittels Röntgenbeugungsmethoden gelang JACOBS (1938) an Silberjodid. Er brachte eine komplette kleine Debye-Scherrer-Kamera in einem Autoklaven unter. Der Primärstrahl (CuK_α) trat durch ein Fenster aus Beryllium in den Autoklaven ein. Mit diesem Kammertyp wurden Drücke bis 5 kbar erreicht. Da der Film ebenfalls dem Druck ausgesetzt war, außerdem die gebeugte Strahlung einen relativ weiten Weg durch das verdichtete Gas (Helium) zurücklegen mußte, zeigen die so erhaltenen Pulverdiagramme einen sehr hohen Untergrund. Als weitere Schwierigkeit kam hinzu, daß der Film unter Druck Helium löste, das bei zu schneller Druckentlastung explosionsartig aus der Gelatineschicht entwich und den Film zerstörte.

MÜLLER (1941) verwendete einen Behälter aus Berylliumpulver, gelöst in Bakelit, bis 1,5 kbar zur Untersuchung von kristallisierten Paraffinen.

LAWSON und RILEY (1949) brachten ihre Proben in einem Zylinder aus grobkristallinem Beryllium unter, in den mittels einer von Hand betriebenen Spindelpresse ein Kolben gedrückt wurde. Nach dieser Methode wurden Drücke bis 15 kbar erreicht. Nach dem gleichen Prinzip, aber mittels Druckübertragung mit hydraulischen Systemen konstruierten VERSCHAGIN und BRANDT (1956) und KABALKINA und VERESCHAGIN (1960) Kameras, mit denen Untersuchungen bis 30 kbar durchgeführt wurden.

LAWSON und TING YUAN TANG (1950) und GUENGANT und VODAR (1954) benutzten statt des polykristallinen Materials einen Zylinder aus einem Beryllium-Einkristall bis 10 kbar. DAVIS und ADAMS (1964 a) verwendeten in ihrer Kamera ebenfalls einen Beryllium-

zylinder in Verbindung mit einem Zählrohrdiffraktometer. Um möglichst homogene Druckverteilung zu erreichen, vermischten sie die zu untersuchende Substanz mit Maisstärke.

Einen anderen Weg beschritten KASPER und BRANDHORST (1964). Sie durchbohrten einen 2-3 Karat schweren Diamanten (Bohrungsdurchmesser ca. 0,04 mm). Die Probe wurde zwischen zwei Kolben aus Wolframcarbid gepreßt. Mit dieser Anordnung wurden maximal 30 kbar erreicht. MEYER, BELL und ENGLAND (1966) benutzten einen Borcarbidzylinder, in den ebenfalls ein Wolframcarbidkolben drückte. Mittels einer Nickelfolie war diese Anordnung heizbar. Alle diese Kameratypen sind nach dem "piston-cylinder"-Prinzip konstruiert, bei Verwendung von Flüssigkeiten als druckübertragende Medien lassen sich damit hydrostatische Verhältnisse erzielen.

Sehr viele höhere Drücke lassen sich erreichen, wenn man die Probe direkt zwischen Stempel bringt. JAMIESON und LAWSON (1962) benutzten Wolframcarbidstempel, die Probe wurde in einer Scheibe aus vorgepreßtem, "amorphen" Bor untergebracht. Die obere Grenze für Anordnungen mit Wolframcarbidstempeln, die auch von anderen Autoren weiterentwickelt wurden, liegt bei ca. 200 kbar. PEREZ-ALBUERNE et.al. (1964) gelang es durch sorgfältige Abstützung der Kolben nach den Seiten und unter Verwendung von LiH-Fenstern ca. 500 kbar zu erreichen.

FREUD und SCLAR (1969) entwarfen eine Kamera auf der Basis der "belt"-Anordnung, BARNETT und HALL (1964) benutzten eine Tetraederpresse. Mit beiden Anordnungen lassen sich einseitige Druckverteilungen als bei den "opposed anvils"-Apparaturen erzielen.

Am weitesten sind heute Kammern verbreitet, bei denen die beiden Stempel aus sorgfältig konisch geschliffenen Diamanten bestehen. PIERMARINI und WEIR (1962), BASSETT und TAKAHASHI (1967) und BALLHAUSEN (in HINZE (1969)) konstruierten Kamera-

typen, bei denen Phasenumwandlungen nicht nur röntgenographisch, sondern auch optisch verfolgt werden können. BASSETT und TAKAHASHI erreichten mit ihrer Kammer 300 kbar. Die Druckmessung erfolgt entweder aus der Preßkraft nach Eichung über bekannte Phasenumwandlungen oder durch das Verhalten eines beigemischten, bekannten inneren Standards. Beide Methoden sind relativ ungenau. Kammern, die auf diesem Prinzip beruhen, werden heute von Geräteherstellern kommerziell angeboten. Mit Ausnahme der Anordnung von MEYER wurden mit allen anderen Kammern Pulverdiagramme aufgenommen.

VERESCHAGIN, KABALKINA und EBDOKIMONA (1958) bauten eine Einkristallkammer. Der Kristall wird in einem Beryllium-Zylinder, der von einem Stahlmantel gestützt wird, in einer Flüssigkeit unter Druck gesetzt. Der Druck wird über einen Kolben aufgebracht. Die Druckmessung erfolgt mit einer kleinen Manganinzelle. Wenn der Enddruck erreicht ist, kann der Kolben mit einer Klammer fixiert und der Autoklav von der Presse getrennt werden. WEIR, BLOCK und PIERMARINI (1965) modifizierten ihre Diamantstempelkammer so, daß damit auch Einkristalluntersuchungen möglich sind. Zwischen die Diamantstempel wird ein Metallplättchen gelegt. In einer Bohrung in diesem Plättchen wird der Kristall in einer geeigneten organischen Flüssigkeit schwimmend untergebracht. Man erhöht den Druck solange, bis die Flüssigkeit beginnt fest zu werden. Die Kammer kann auf einer modifizierten Prescession-Vorrichtung eingebaut werden. Nach dieser Methode wurden u.A. Strukturbestimmungen an Eis durchgeführt. Sie wird heute für Einkristalluntersuchungen am häufigsten eingesetzt.

MOROSIN und SCHIRBER (1969) durchbohrten einen Stab aus polykristallinem, hochfestem Beryllium, und brachten in diese Bohrung Metalleinkristalle, die auf Glasfäden aufgeklebt wa-

ren. Als druckübertragendes Medium diente Kerosin. Der Maximaldruck betrug 7 kbar.

1.2 Anforderungen an eine Röntgenkamera für hohe Gasdrücke

Für eine Einkristallkamera, mit der Phasenumwandlungen und Festkörperreaktionen bei genau definierten, streng hydrostatischem Druck bis ca. 10 kbar untersucht werden sollen, kommen nur Systeme in Frage, bei denen der Druck mit Flüssigkeiten oder Gasen übertragen wird. Kammern, bei denen der Kristall zwischen zwei Stempeln gedrückt wird, weisen entweder uniaxiale Druckverteilung auf, oder, wenn der Kristall in einer Bohrung des Stempels eingebettet wird, kann die Frage der genauen Druckmessung nicht befriedigend gelöst werden.

Da druckübertragende Medien für hohen Streuuntergrund sorgen, müssen die durchstrahlten Volumina dieser Substanzen möglichst klein gehalten werden. Für Arbeiten mit plättchenförmigen Kristallen, deren optimale Dicke je nach dem Absorptionsverhalten des Materials verschieden ist, eignet sich am ehesten eine Anordnung, bei der der Kristall zwischen zwei verschiebbaren Fenstern gehalten wird.

Wegen der günstigeren Viskosität und der dadurch möglichen kleineren Abstände zwischen Fenstern und Kristall werden Inertgase - bei Raumtemperatur Stickstoff, bei erhöhter Temperatur Argon - als Übertragungsmedien gewählt. Da bereits JACOBS (1938) bei seinen Arbeiten mit Helium festgestellt hatte, daß der größere Teil des Streuuntergrundes von Verunreinigungen im Gas verursacht wird, ist es unbedingt erforderlich, nur nachgetrennte Gase zu verwenden und möglichst dafür Sorge zu nehmen, daß das Gas im Kompressor nicht mit hydraulischen Ölen verunreinigt kommt.

Als Fenstermaterial sind nur Stoffe geeignet, die einerseits hohe mechanische Stabilität und Härte, andererseits möglichst geringe Röntgenabsorption aufweisen. Einige Materialien, die für Röntgenfenster in Frage kommen, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Absorptionskoeffizient für HD-Fenster
(Nach MUNRO (1963))

Material	μ in cm^{-1}	
	für MoK ($0,71 \text{ \AA}$)	für CuK ($1,54 \text{ \AA}$)
Li	0,12	0,36
LiH	0,15	0,46
Li ₃ N	0,79	5,30
Be	0,54	2,43
Be ₂ C	0,87	5,71
Be ₃ N ₂	1,92	13,5
BeO	3,22	25,8
B	1,05	7,15
B ₄ C	1,26	8,99
BN (Borazon)	2,82	21,2
C (Diamant)	2,45	19,3

Auf Grund der mechanischen Eigenschaften und der Beschaffungsmöglichkeiten sollten Fenster aus Borcarbid und polykristallinem Beryllium erprobt werden.

Die Entscheidung zu Gunsten einer Kammer mit Fenstern bringt es mit sich, daß der Öffnungswinkel begrenzt ist. Um möglichst viel Information zu erhalten, ist es zweckmäßig, mit kurz-

welliger Strahlung zu arbeiten. Zudem wird bei kurzweiliger Strahlung die Absorption im Fenstermaterial geringer. Der Durchgang von Röntgenstrahlung durch Fenster und hochverdichtetes Gas bewirkt einen gegenüber herkömmlichen Verfahren erhöhten Streuuntergrund. Ein möglichst günstiges Verhältnis von Untergrund zu Peak kann erreicht werden bei Verwendung monochromatischer Strahlung und sauberer Strahlführung. Der Einsatz fokussierender Kristallmonochromatoren bietet den Vorteil der Bündelung der Primärstrahlintensität und höherer Auflösung.

1.3 Druckversorgung

Als Druckerzeuger stand zu Beginn der Arbeit ein von der Firma HAPWOOD im Jahre 1966 gelieferter Hochdruck-Kompressor zur Verfügung. Er verdichtet Inertgase - Stickstoff, Argon und Helium - bis zu einem Druck von maximal 14 kbar. Die Druckfeinregulierung während eines Experiments ist wegen der komplizierten pneumatisch-hydraulischen Steuerung des Kompressors nicht möglich. Das bedeutet, daß kleinere Lecks nicht ausgeglichen werden können. Autoklav und Ventile müssen also absolut dicht sein, zumindest darf keine Leckrate auftreten, die während einer Röntgenaufnahme die Bedingungen so ändert, daß eine Beeinflussung des Experiments möglich wäre.

Ein schematisches Bild der Hochdruckanlage zeigt Abb. 1. Das gesamte pneumatische und hydraulische System wurde aus Gründen der Übersicht weggelassen. Der gestrichelte Teil des Systems beinhaltet den eigentlichen Kompressor. Aus der Gasflasche (GF) wird das Gas über einen Druckmindererventil, das für einen konstanten Eingangsdruck von 70 at sorgt, ein Absperrventil (V1) und ein Rückschlagventil (R1) in die erste Kompressorstufe (K1) eingelassen. Das Sicherheitsventil (S1)

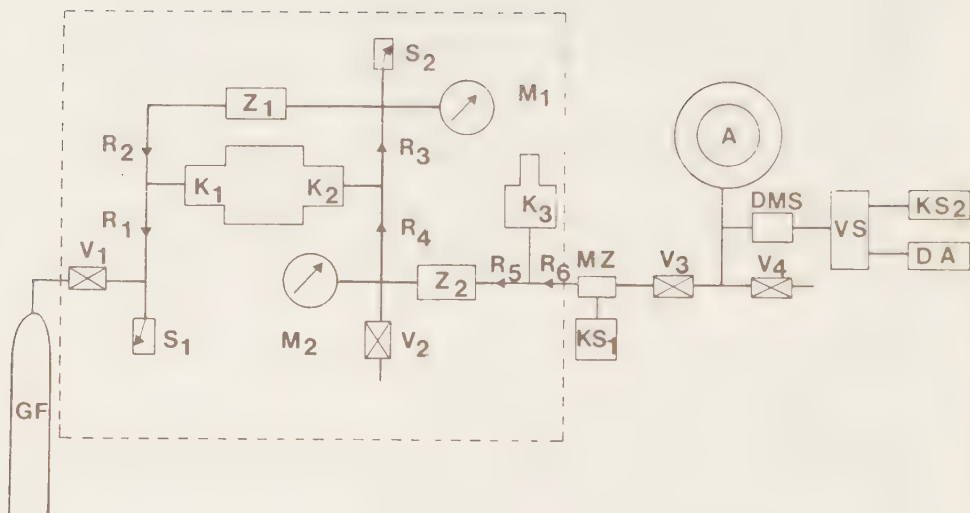


Abb. 1: Schematische Darstellung der Hochdruck-Anlage (Erläuterungen im Text)

bläst ab, wenn entweder der Eingangsdruck zu hoch oder das Rückschlagventil (R1) defekt ist. Von der ersten Stufe gelangt das Gas zunächst über ein weiteres Rückschlagventil (R2) in einen Zwischenbehälter (Z1), der als Puffervolumen und zur Abkühlung des komprimierten Gases dient. Der Druck nach der ersten Stufe wird vom Manometer (M1) angezeigt. Über das Ventil R3, das vom Sicherheitsventil S2 abgesichert wird, wird die zweite Stufe (K2) beschickt.

Die zweite Stufe pumpt über zwei Rückschlagventile (R4 und R5) und einen weiteren Zwischenbehälter (Z2) in die Dritte (K3). Das Manometer M2 zeigt den von der zweiten Stufe erzeugten

Druck an. Mit dem Ventil V2 können die beiden ersten Kompressorstufen entlastet werden. Die Hochdruckkolben dieser beiden Stufen sind fest miteinander über einen gemeinsamen Hydraulikkolben verbunden, so daß man einen zweiseitig wirkenden "Boxer"-Kompressor erhält. Der "Arbeitstakt" einer Stufe ist gleichzeitig "Ansaugtakt" der anderen. Die dritte Stufe (K₃) besteht aus einem hydraulisch angetriebenen Kolbenverdichter. Die Förderleistungen und Maximaldrücke der einzelnen Stufe gibt Tabelle 2 an.

Tabelle 2: Kenndaten des Kompressors

Stufe	Maximaldruck kbar	Förderleistung cm ³ pro Hub
I	0,21	120
II	1	50
III	14	20

Der Druck nach der dritten Stufe wird mit Hilfe einer Manganinzelle gemessen. Die Meßzelle enthält zwei induktionsfrei gewickelte Spulen aus einer Manganlegierung, deren Widerstand druckabhängig ist. Im Bereich bis 14 kbar verläuft die Druckabhängigkeit linear. Die Meßspule wird dem Druck ausgesetzt, die Vergleichsspule steht unter Atmosphärendruck. Die beiden Spulen sind so geschaltet, daß sie die beiden aneinander grenzenden Zweige einer Wheatstone'schen Brücke bilden. Von einem Kompensationsschreiber (KS1) wird der Widerstand und damit, über eine geeignete Eichung, der Druck registriert.

Der Druck im Autoklaven (A), der mit den beiden Ventilen V3

und V4 bedient werden kann, wird mittels Zehngewebestreifen gemessen. Ein Druckaufnehmer (DMS) enthält eine Dose mit Zehngewebestreifen. Das Meßsignal wird verstärkt (Verstärker VS), digital angezeigt (DA) und mit dem Schreiber KS2 registriert.

1.4 Sicherheit

Da das Experimentieren mit hochverdichteten Gasen nicht ungefährlich ist, wurden umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen getroffen. Kompressor und Autoklav befinden sich in einem "Bunker", der vom Bedienungsraum durch eine Mauer aus ca. 30 cm Beton und 10 cm Bims getrennt ist. Alle Steuereinrichtungen zur Bedienung des Kompressors befinden sich diesseits der Schutzwand. Die Bohrungen für die Steuerleitungen wurden so gelegt, daß bei einer Explosion im "Bunker" das Bedienungspersonal nicht durch umherfliegende Teile gefährdet werden kann. Die Niederdruckventile V1 und V2 liegen außerhalb des Experimentierraums. Die Hochdruckventile V3 und V4 werden mit Elektromotoren über Ritzkupplungen mit einstellbarem Drehmoment betrieben. Ebenfalls außerhalb des Experimentierraums befinden sich der Schalttisch für die 150 kV-Röntgenanlage, die Schalter für den Schwenkmechanismus der Kamera und die Mähne für die Wasserkühlung der Röhre und des Kompressors. Mit diesen Vorkehrungen wird verhindert, daß jemand während eines Experiments den "Bunker" betreten muß.

2.1 Röntgenröhre

Da aus konstruktiven Gründen der Öffnungswinkel der Kamera relativ klein ist und um die Absorption im Fenstermaterial gering zu halten, sollten die Untersuchungen möglichst mit

kurzwelliger Strahlung durchgeführt werden.

Die Wahl der Kenndaten der Röhre wurde nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen (vgl. NEFF 1962). Die Intensität der charakteristischen Strahlung einer Röhre nimmt bis ca. der dreifachen Anregungsspannung U_A nach folgendem Gesetz mit der angelegten Spannung zu

$$I_C = K i (U - U_A)^2$$

mit I_C = Intensität der charakteristischen Strahlung, K = Proportionalitätsfaktor, i = Röhrenstrom, U = angelegte Spannung, U_A = Anregungsspannung. Ab $U = 3 \cdot U_A$ gilt die Linearität nicht mehr, die Intensität nimmt nur noch in geringerem Maße zu und erreicht bei ca. $10 \cdot U_A$ einen Grenzwert. Auf Grund der jeder Röhre eigenen Anodenbelastbarkeit arbeitet man besser nicht mit konstantem Strom, sondern mit konstanter Leistung. Damit gilt für den Anfangsbereich

$$I_C = K \frac{(U - U_A)^2}{U}$$

Bei konstanter Leistung steigt die Intensität zunächst linear mit der angelegten Spannung. Bei höheren Spannungen, wo sich bei konstantem Strom die Intensität einem Grenzwert nähert, nimmt bei konstanter Leistung die Intensität wieder ab. Dazwischen liegt bei ca. $6 U_A$ ein Maximum. Mit $U_A = 25,52$ kV für AgK_α ergäbe sich ein optimaler Wert von U von 153 kV, für RhK_α mit $U_A = 23,23$ kV von 139 kV.

Die bei diesen Spannungen bereits stark angeregte weiße Strahlung stört in unserem Falle nicht, da nicht mit Filtern, sondern mit Kristallmonochromatoren gearbeitet werden sollte.

Röntgengeräte für diesen Spannungsbereich stehen kommerziell für Grobstrukturuntersuchungen zur Verfügung. Hier wird allerdings mit Wolframanoden gearbeitet. Da die Herstellung einer Röhre mit Silberanode an unüberwindbaren technischen Problemen scheiterte, wird mit einer 150 kV Grobstrukturanlage ISOVOLT 150 der Firma SEIFERT, Ahrensburg, und einer Rhodiumröhre der AEG gearbeitet.

Die Röhre kann mit 600 Watt belastet werden. Die Brennfleckgröße beträgt thermisch $0,7 \times 0,7$ mm (effektiv unter einem Winkel von 7° $0,7 \times 0,085$ mm). Schalttisch, Netzteil und Röhrenhaube sind auch für die Verwendung einer Röhre mit Wolframanode geeignet. Versuche mit einer Wolframröhre werden dann möglich, wenn ein geeigneter Monochromator, z.B. Germanium mit (311) als reflektierender Netzebene ($\theta = 3,5^\circ$) zur Verfügung steht.

2.2 Monochromator

Die Röntgenröhre mit Rhodumanode ist in einer Grobstrukturröhrenhaube untergebracht. Im Gegensatz zu Feinstrukturröhrenhauben kann bei diesem Typ eine Monochromatorhalterung nicht in der Art angebracht werden, daß ein Abstand Brennfleck - Monochromatorachse von ca. 80 mm eingehalten werden kann. Daher wurde der mitgelieferte Verschuß durch eine Messingplatte ersetzt. In die Platte ist eine Nut eingefräst, die einen der üblichen Blendenschieber aufnehmen kann. An der Platte kann die übliche Monochromatorhalterung angeschraubt werden.

Da im Handel keine fokussierenden Monochromatoren für Rhodium- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,6132 \text{ \AA}$) zu erhalten sind, wurde auf einen gelogenen Quarzmonochromator (Typ JOHANN) der AEG für Molybdän- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,7106 \text{ \AA}$) zurückgegriffen. Reflektierende

Netzebene ist $(10\bar{1}1)$, der Beugungswinkel θ beträgt für RhK_{α_1} $5,28^\circ$. Im Gegensatz zum Monochromator nach JOHANNSON ist beim JOHANN-Typ keine echte Fokussierung zu erreichen. Die Abweichung ist für die hier verwendeten Wellenlängen jedoch gering.

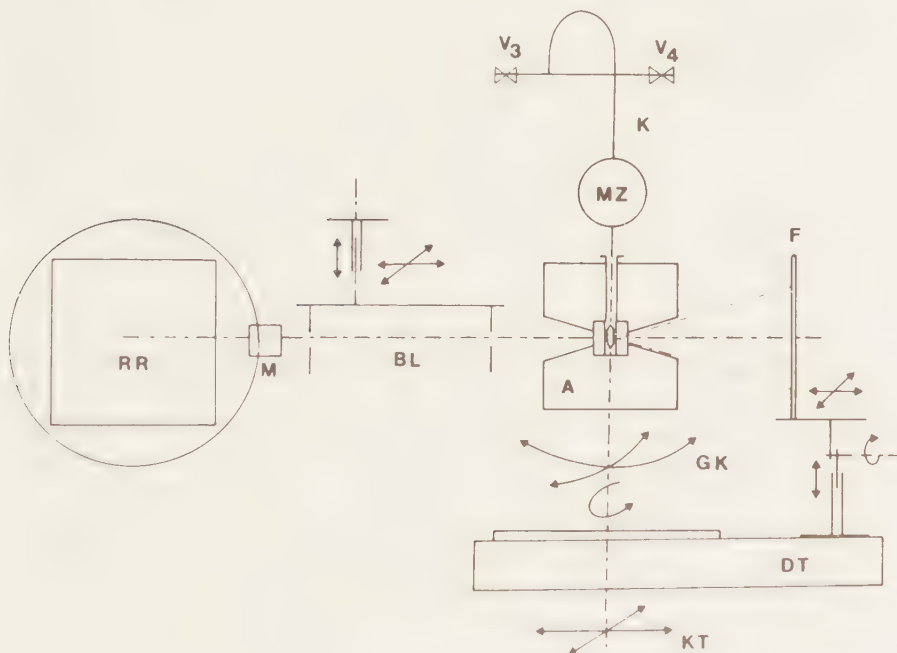


Abb. 2: Schematische Darstellung der Beugungsanordnung

(RR = Röntgenröhre, M = Monochromator, BL = Blenden-system, A = Autoklav mit Kristall, MZ = Meßzelle K = Druckkapillare, V_3 und V_4 = Absperrventile, GK = Goniometerkopf, DT = Drehtisch, KT = Kreutztisch, F = Filmkassette)

Die Trennung von α_1 und α_2 ohne erheblichen Intensitätsverlust ("Fokussierung" auf den Rand des Brennflecks) ist nicht möglich, wie die folgende Abschätzung zeigt. Die Wellenlängenauflösung beträgt (HOFMANN und JAGODZINSKI (1955)):

$$d\lambda = \lambda \operatorname{ctg} \theta \cdot d\theta = \lambda \operatorname{ctg} \theta \cdot \frac{B}{2a}$$

Mit

Brennfleckbreite (effektiv) $B = 0,085 \text{ mm}$

$2a = 160 \text{ mm}$

$\lambda = 0,6132 \text{ \AA}$

$\theta = 5,28^\circ$

erhält man $d\lambda \approx 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Es ist aber $\lambda_{\text{RhK}_{\alpha_2}} - \lambda_{\text{RhK}_{\alpha_1}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

Auf den Röntgenfilmen ist die α_1 - α_2 -Aufspaltung - je nach Additions- oder Subtraktionsstellung - deutlich zu sehen. Der genaue Ort der Fokallinie wurde mit Hilfe einer Justierlehre der Fa. HUBER und einer Serie von Aufnahmen in verschiedenem Abstand vom Monochromator aufgesucht.

Bei Fokussierung auf den Film erscheinen α_1 und α_2 deutlich als getrennte Linien. Die Linienbreite beträgt $0,09 \text{ mm}$, der Abstand der Linien $0,42 \text{ mm}$. (Auswertung mit Meßmikroskop und Glasmaßstab). Auf der Höhe der Autoklavenmitte beträgt die Brennfleckbreite $0,65 \text{ mm}$. Hier sind α_1 und α_2 nicht aufgespalten, zu beobachten ist aber die ungleiche Ausleuchtung als Folge der unterschiedlichen Intensitäten von α_1 und α_2 .

2.3 Abschirmung

Die Röntgenanlage kann mit Anregungsspannungen bis zu 150 kV betrieben werden. Wegen der dabei angeregten kurzwelligen weißen Strahlung ($\lambda_{\min} = 0,08 \text{ \AA}$) treten andere Abschirmungsprobleme als beim normalen Feinstrukturbetrieb auf. Daher wurden Röhrenkopf und Monochromator mit einer Stahlblechhaube umgeben, die mit Blei in der Stärke von 5 - 25 mm ausgekleidet ist. Damit wurde erreicht, daß die Strahlungsdosis im Umkreis des Röhrenkopfes unter 0,3 mr/h liegt. Der Monochromator wird bei geringer Anregungsspannung, i.A. 50 kV, justiert. Zum Justieren können der Deckel, die Seitenplatte und der Frontschieber der Abschirmung entfernt werden, so daß alle Justierelemente zugänglich sind.

2.4 Blenden

Ebenfalls fest mit der Röhre verbunden sind zwei Kreuzblenden mit Platinzungen. Da beide Blenden auf einer gemeinsamen Schwalbenschwanzführung sitzen, kann ihr Abstand untereinander und zu Monochromator und Autoklav beliebig eingestellt werden. Einschränkungen ergeben sich nur aus Platzgründen. Eine Vorrichtung zur Seiten-, Höhen- und Winkelfeinjustierung ermöglicht die genaue Ausrichtung des Blendensystems

3.1 Goniometerkopf

Da es nicht realisierbar erschien, den Kristall im Innern des Autoklaven zu justieren und zu schwenken, muß der Autoklav samt Meßeinrichtung und Druckzuführung bewegt werden. Zum Justieren ist die Kippung um zwei aufeinander senkrecht stehende Achsen durch den Kristall (Autoklavenmittelpunkt) notwendig. Für diesen Zweck wurde ein euzentrischer Goniometerkopf

(vgl. Abb. 3 und 4) mit hoher mechanischer Stabilität und Genauigkeit gebaut. Die Abmessungen betragen: 150 x 150 x 225 mm, das Gewicht beträgt ca. 30 kg, der Radius des oberen Schlittens 180 mm, der des unteren 280 mm.

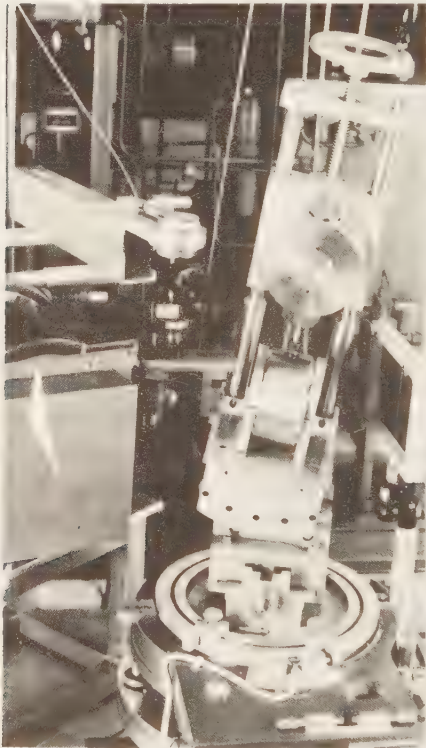


Abb. 3: Gesamtansicht der Röntgenkamera für hohe Drücke. Links die Röhre mit Abschirmung und Blendensystem. Rechts (von oben) Druckkapillare, Hebevorrichtung, T-Stück mit Druckmeßzelle, Autoklav, Goniometerkopf und Diffraktometertisch. Ganz rechts die Filmkassette.

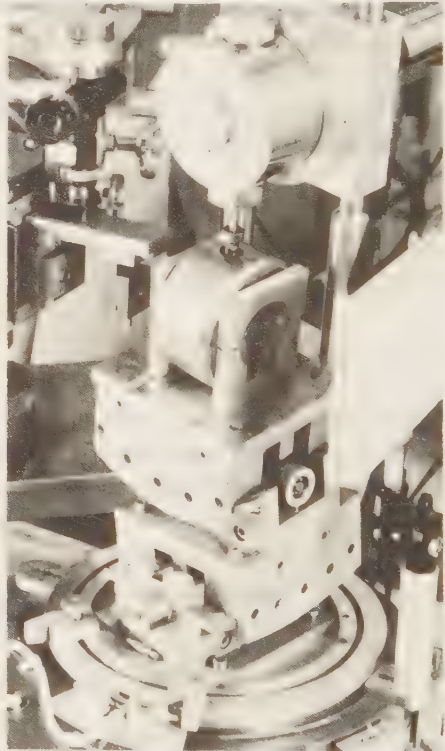


Abb. 4: Goniometerkopf mit Autoklav, Druckmeßzelle, Filmkassette und Blendensystem.

Im Bereich von jeweils $\pm 15^\circ$ ist über zwei Schnecken-Feintriebe die Winkeljustierung auf $\pm 0,05^\circ$ möglich. Die bei der Auslenkung aus der Senkrechten auftretenden Kräfte (Autoklav und Meßeinrichtung wiegen zusammen ca. 20 kg) werden ohne Beeinträchtigung der Justiergenauigkeit oder der Schwenkbewegung aufgenommen.

Da Autoklav und Meßeinrichtung so schwer sind, daß die Montage von Hand ohne Beeinträchtigung der Justierung nicht möglich ist, trägt der Goniometerkopf eine Hebevorrichtung mit einer Spindel mit deren Hilfe der Autoklav vom Meßteil und der Druckkapillare getrennt werden kann.

3.2 Druckzufuhr und -Messung

Aus Sicherheitsgründen sollen Autoklav und Kompressor während einer Röntgenaufnahme nicht getrennt werden, da dazu Blockverbindungen gelöst werden müßten, während der Autoklav unter Druck steht. Das bedeutet, daß die Druckkapillare tordiert werden muß (drehbare Druckzuführungen werden nur bis zu 4 kbar angeboten). Die Torsion um $\pm 15^\circ$ wurde möglich durch die Verwendung einer 2,3 m langen, mit großem Radius gebogenen Kapillare, deren Anschluß an der Druckmeßzelle durch eine Blockverschraubung mit Konusringpaar (System HOFER) abgefangen wird.

Da nach Angaben aus der Industrie in langen Kapillaren beträchtliche Druckgradienten auftreten können, schien die Druckmessung möglichst nahe am Autoklaven notwendig zu sein. Daher wurde das T-Stück mit dem Druckaufnehmer direkt oberhalb des Autoklaven angebracht. Der Druckaufnehmer enthält einen Dehnungsmeßstreifen. Das verstärkte Signal wird an der Bedienungswand digital und analog angezeigt, es kann zusätzlich mit einem Kompensationsschreiber registriert werden.

Das Gerät wurde vom Hersteller geeicht, die Eichung kann über ein Eichsignal kontrolliert werden. Es stehen zwei Meßbereiche zur Verfügung, von 0 - 10 und von 0 - 20 kbar. Die Empfindlichkeit des Druckaufnehmers beträgt 0,485 mV/V bei einem Vollausschlag von 2 V. Die Anzeige ist möglich auf ± 1 mV (entsprechend 5 bzw. 10 bar).

3.3 Schwenkeinrichtung

Als Schwenkantrieb und als Träger des Goniometerkopfs dient ein SIEMENS-Pulverdiffraktometertisch. Um die im Vergleich zu einem herkömmlichen Diffraktometeraufbau sehr viel schwerere Apparatur ruckfrei und mit gleichmäßiger Winkelgeschwindigkeit schwenken zu können, mußte er mit einem geänderten Getriebe und mit einer neuen Regelung versehen werden. Er trägt einen Kranz mit zwei Anschlagstücken, die über Endschalter den Schwenkbereich begrenzen. Der Diffraktometertisch steht auf einer Drehplatte, die über eine Grob- und Feineinstellung genau justiert werden kann. Die Drehplatte ist auf einem Kreuzsupport befestigt. Damit ist die Kamera in zwei Translationsrichtungen und um eine Drehachse, die durch den Autoklavenmittelpunkt geht, justierbar.

3.4 Filmkassette

Der Röntgenfilm (Planfilm, Format 12 x 18 cm) wird mittels einer Klemmvorrichtung in der Filmkassette gehalten. Da die Kassette auf einer Schwalbenschwanzführung sitzt, kann der Abstand zum Kristall variabel eingestellt werden. In Verbindung mit den Justiermöglichkeiten der Blenden und des Kreuztisches sind damit Aufnahmen, bei denen wahlweise auf den Kristall oder den Film fokussiert wird, möglich. Mittels eines Gelenks kann die Kassette aus dem Strahl gekippt werden.

Über eine Dreh- und eine Translationsvorrichtung ist die Ausrichtung senkrecht zum Strahl möglich.

3.5 Autoklav

Bei der Entwicklung des Autoklaven standen zwei Probleme im Vordergrund: einerseits die Suche nach Fenstern aus röntgendurchlässigem und druckfestem Material, andererseits die Abdichtung bei hohen Gasdrücken.

Eine erste Entwicklung unter Verwendung von konischen Fenstern aus Borcarbid und aus Beryllium (STROMBERG und SCHOCK (1970)) führte nicht zum Erfolg. Der Autoklav bestand aus zwei Hälften, in jede war ein konisches Fenster eingelassen (Konuswinkel 7° , Fensterdicke 10 mm, $\varnothing$ 12 mm). Gegen die Autoklavenwand wurden die Fenster mit Pyrophyllit-Hohlkonen gedichtet. Die beiden Autoklavenhälften wurden mit sechs Schrauben gegeneinandergedrückt und nach dem Prinzip einer Flanschdichtung gedichtet. Die Schrauben wurden mit einem Drehmomentschlüssel mit 35 kpm angezogen. Im Dichtungsprinzip lag bereits eine Schwäche der Konstruktion. Es stellte sich heraus, daß sich die Dichtkonen immer, wenn auch geringfügig, verformten. Damit war ein Autoklaveninnenraum mit definierten Abständen, wie er für Röntgenexperimente unerlässlich ist, nicht zu erzielen. Die Anwendung dieses Autoklaventyps scheiterte noch aus einem anderen Grund. Die Borcarbidfenster waren der Druckwechselbeanspruchung (axiale Belastung unter Druck, radiale Belastung durch die elastischen Spannungen der Autoklavenwand nach Druckentlastung) nicht gewachsen. Sie scherten regelmäßig nach zwei bis drei Versuchszyklen ab. Die Berylliumfenster verformten sich bei Drücken > 5 kbar plastisch und waren daher unbrauchbar.

Nach dem Vorbild der Autoklaven wie sie bevorzugt für spektro-

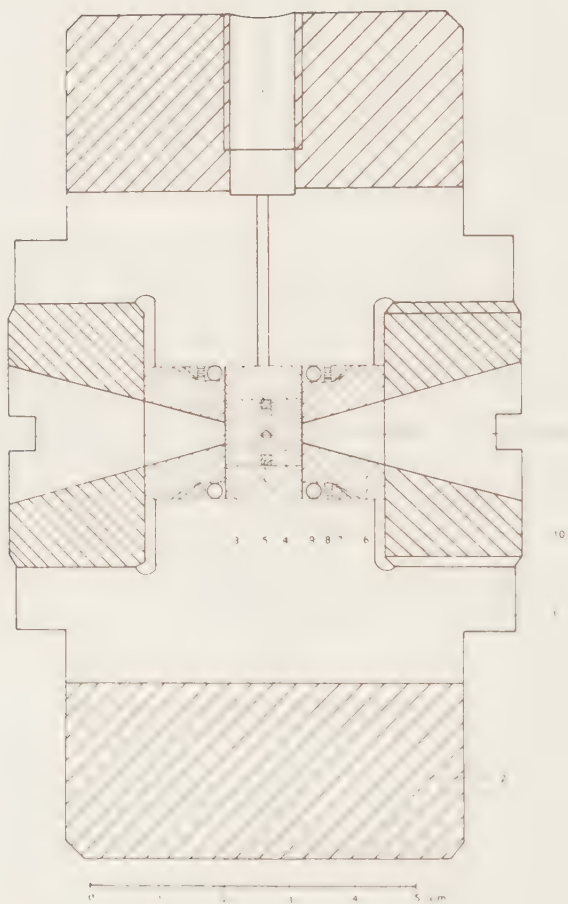


Abb. 5: Autoklav (Erläuterung der Ziffern im Text)

skopische Zwecke eingesetzt werden (z.B. FISHMAN und DRICK-AMER (1956)), wurde dann der Autoklav entwickelt, den Abb. 5 zeigt.

Der Autoklav wurde für einen maximalen Druck von 10 kbar entworfen und berechnet. Die Angaben zu den Materialeigenschaften und zur Berechnung befinden sich im Anhang.

Auf einen Kern (1) aus MONIX 3 K ist ein Mantel aus ATRIX 23 aufgeschrumpft. Der Kern wurde - nach Herstellerangaben - auf HRC 30, der Mantel auf HRC 48 gehärtet. Alternativ wurde ein Autoklav mit gleichen Abmessungen gebaut, bei dem die Vorspannung nicht durch Aufschrumpfen, sondern durch Aufpressen erzeugt wurde. Dazu wurden die Berührungsflächen zwischen Kern und Mantel unter $1,5^\circ$ konisch geschliffen. Der Kern hatte Übermaß, der Mantel wurde mit einer hydraulischen Presse aufgepreßt.

Der Kern trägt eine axiale Bohrung, die die Kristallhalterung und die beiden Druckstücke aufnimmt, und eine radiale Bohrung, die der Druckzufuhr dient. Das Gewinde für die Druckschraube ist in den Mantel eingeschnitten, der Konus der Druckkapillare wird am Kern gedichtet.

Das Mittelstück (2) besteht aus einem Ring aus hochfestem Stahl (ULTRAFORT 303), der Außendurchmesser entspricht dem Durchmesser der Kernbohrung, der Innendurchmesser dem der Barcarbidfenster (4). Auf der Höhe der Druckzuführung ist eine Ringnut eingefräst, von der zwei Bohrungen ins Innere führen. Das Mittelstück wird so eingesetzt, daß die beiden Bohrungen im rechten Winkel zur Druckzuführung stehen. Damit wird erreicht, daß der Gasstrom nicht direkt auf den Kristall trifft und ihn bei stoßweisem Pumpen dejustiert.

In das Mittelstück werden die beiden Borcarbidfenster (4) und die Kristallhalterung mit dem Kristall (5) eingesetzt. Die Kristallhalterung besteht aus einem Bronzering (Dicke 0,2 mm, $\varnothing$ 10 mm), in den der blättchenförmige Kristall mit Tesafilm eingeklebt wird. Der Bronzering dient gleichzeitig als Distanzring, er verhindert, daß der Kristall beim Zusammenbau beschädigt wird. Das Mittelstück ist um 0,4 mm kürzer als die beiden Fenster zusammen mit dem Ring. Dadurch wird erreicht, daß die Fenster von Anfang an auf den Druckstücken aufliegen.

Die Borcarbidfenster (Dicke 5 mm, $\varnothing$ 10 mm) hielten i.A. mehreren Druckversuchen ohne Beschädigung stand. Ein Versagen der Fenster trat nur auf bei:

- a) Stoßweiser Be- oder Entlastung. Dabei brachen die Fenster sofort, oder das Sintergefüge wurde so gelockert, daß der Bruch bei einem der nächsten Versuche auftrat.
- b) Klemmen der Fenster im Mittelstück, entweder durch Verkanten oder bei Abweichungen des Außendurchmessers vom Sollwert.
- c) Schäden im Sintergefüge, die noch vom Herstellungsprozeß herrühren. In diesem Fall brachen die Fenster ebenfalls bei einem der ersten Druckversuche.

Alle Brüche erfolgten in der Art, daß entweder das ganze Fenster in ein feines Pulver zersprang oder daß ein Teil kuppelförmig entlang der Hauptspannungslinien abplatzte. Bei keinem Bruch wurden andere Teile der Apparatur durch wegfliegende Bruchstücke beschädigt.

Die Druckstücke (6) aus ULTRAFORT 303 werden erst gehärtet (HRC 49) und dann sehr genau in die geschliffene und gehonte Kernbohrung eingepaßt. Die Toleranz beträgt 0,002 mm. Um eine einwandfreie Dichtung nach dem Prinzip von POULTER (1930) zu

erreichen, werden die Stirnflächen plan geschliffen und fein geläppt (die Schleif-, Läpp- und Honarbeiten wurden von der Fa. HOCHEDER und MÜLLER, Kirchseon ausgeführt). Die Planheit und Parallelität der Stirnflächen der Bolzen und der Fenster muß so gut sein, daß sie, bei guter Sauberkeit aneinandergefügt, infolge der Kohäsionskräfte so aneinander haften, daß das Druckstück am Fenster hochgehoben werden kann. Bei den Hochdruckversuchen wird zwischen Fenster und Druckstücke eine Feingoldfolie von 0,01 mm Stärke gelegt. Auf der dem Druck abgewandten Seite ist eine Hohlkehle eingefräst, in die ein Abzieh-Werkzeug greifen kann. Damit lassen sich die Druckstücke nach Versuchsende auch bei stark deformierten Dichtungen problemlos entfernen.

Diese Dichtungsmethode hat den Nachteil, daß sie erst bei Drücken über 2 kbar zu einer zuverlässigen Dichtung führt, darunter treten Lecks auf. Für Untersuchungen im "Niederdruckbereich" ist es sinnvoller, in die Stirnflächen der Druckstücke eine Nut ($\varnothing$ außen 7,9 mm, $\varnothing$ innen 4,1 mm, Tiefe 1,1 mm) einzufräsen, in die ein O-Ring (5x1,5 mm) eingesetzt wird. Diese Dichtung ist auf Drücke bis maximal 6 kbar begrenzt, da die Nut eine Schwächung des Druckstücks an einer kritischen Stelle bewirkt. Bei ca. 8 kbar bricht das Druckstück an dieser Stelle aus, gleichzeitig zerbrechen die Fenster, da sie nicht mehr auf einer ausreichend großen Fläche unterstützt werden.

Die Druckstücke werden mit drei Dichtelementen gegen die Autoklavenwand gedichtet. Auf der Flanke des Druckstücks (λ 30°) liegt ein Deltaring aus Kupfer-Peryllium, dessen Flanke unter einem Winkel von 35° geneigt ist. Bei hohem Druck legen sich die beiden oberen Kanten des Rings fest an die Autoklavenwand und an das Druckstück und bewirken die Dichtung. Auf den Deltaring (7) folgt ein Teflonring (8) (Dicke 1 mm), darauf ein O-Ring (9) mit den Abmessungen 15,54 x 2,62 mm und einer Härte von 88 Shore A.

Die Druckstücke werden von den Druckschrauben (10) gehalten. Beim Anziehen der Schrauben werden die Fenster auf die Druckstücke gepreßt; damit wird eine anfängliche Dichtung der Fenster erreicht. Bei höheren Drücken wirkt die Dichtung selbstdichtend.

Der Autoklav wurde bis zu einem Druck von 9,3 kbar erprobt. Bei diesem Druck traten Lecks an den käuflich erworbenen Armaturen des Leitungssystems, in erster Linie an den Ventilen und am Druckmeßsystem auf. Am Autoklav selbst war auch bei diesem Druck kein Leck festzustellen.

3.6 Absorption

Die Abschätzung des Einflusses der Absorption in den Borcarbidfenstern auf die gebeugte Intensität erfolgte nach der Formel:

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

Den INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY wurden für $RhK\alpha$ -Strahlung die Massenabsorptionskoeffizienten für Bor und Kohlenstoff entnommen, aus den stöchiometrischen Verhältnissen errechnet sich dann als Massenabsorptionskoeffizient für B_4C

$$\mu/\rho = 0,345 \quad [cm^{-2}g^{-1}]$$

Daraus erhält man mit der Dichte $\rho = 2,50 \text{ g cm}^{-3}$ (D'ANS-LAX) den linearen Absorptionskoeffizienten

$$\mu = 0,863 \quad [cm^{-1}]$$

Beim Durchgang durch ein Fenster ($t = 0,5 \text{ cm}$) wird der Primärstrahl auf $0,65 \cdot I_0$ geschwächt, beim Durchgang durch beide Fenster auf $0,42 \cdot I_0$. Gegenüber diesen Werten ist die zusätzliche Absorption der gebeugten Strahlung, die durch die größere Weglänge in den Fenstern bei Ausnutzung des vollen Öffnungswinkels

aufftritt, gering. Sie beträgt im ungünstigsten Fall 2,5 % mehr als beim symmetrischen Durchgang.

Zur Gesamtabsorption trägt noch die Probe bei (vgl. Kap. D 2.2).

Größeren Ärger bereiten die Beugungsringe der Borcarbidfenster. Da die Bohrung im Film-seitigen Druckstück als Blende wirkt, wird ein großer Teil der gebeugten Intensität des der Röhre zugewandten Fensters abgeblendet. Die gebeugte Intensität des zweiten Fensters läßt sich nicht abblenden, sie kann dadurch geschwächt werden, daß der Kristall den Primärstrahl voll abdeckt und ihn damit weitgehend absorbiert.

C. KRISTALLZUCHT

1.1 Auswahl der Verfahren

Die für die Untersuchungen unter Gasdruck benötigten Einkristalle mußten zunächst einmal hergestellt werden. Den üblichen Zuchtverfahren - aus der Lösung oder aus der Schmelze - stehen zwei Schwierigkeiten gegenüber. Beide Reinsubstanzen sind extrem schwer löslich, so beträgt die Löslichkeit von CuJ in Wasser bei 25°C $4,3 \cdot 10^{-4}$ Gew. %, die von AgJ $2,5 \cdot 10^{-7}$ Gew. %. In Säuren, mit Ausnahme von HJ , sind beide Substanzen praktisch unlöslich. Sie lösen sich nur unter Komplexbildung, z.B. in J^{-} -haltigen Lösungsmitteln unter Bildung von $[\text{Ag}(\text{J})_2]^{-}$ und $[\text{Cu}(\text{J})_2]^{-}$ Komplexen. Verringert man vorsichtig die Konzentration des Lösungsmittels, so fällt die in Komplexform gelöste Substanz wieder aus. Diese Eigenschaft wurde verschiedentlich zur Herstellung von Kristallen genutzt.

V. ZEPHAROVICH (1880) stellte eine gesättigte Lösung von Silber und Jod in HJ her. Die klare Lösung wurde mit Alkohol über-

nichtet. Durch die Diffusion von J_2 -Molekülen in die Alkohol-schicht wird die Konzentration des Lösungsmittels langsam herab-gesetzt, dabei bilden sich Kristalle mit pyramidalem, prisma-tischem oder tafeligem Habitus.

COCHRANE (1967) gab in eine enghalsige Flasche eine Lösung von AgJ in konzentrierter wässriger KJ -Lsg. und überschichtete die Lösung vorsichtig mit Wasser. Das Zuchtgefäß wurde sechs Wochen lang Licht- und Erschütterungs-geschützt aufbewahrt. An der Grenzfläche bildeten sich hexagonale Prismen und Pyramiden.

Daß bereits die Eigenschaft von Jodwasserstoff in Gegenwart von Licht und Luft nach der Reaktion



in Wasser und Jod zu zerfallen genügt, um die Konzentration so zu ändern, daß aus einer gesättigten Lösung von AgJ in HJ Kri-stalle ausfallen, ergab ein unbeabsichtigt durchgeführter Ver-such. Eine Flasche mit Lösung wurde mehrere Monate im Schrank vergessen. Beim Abgießen der inzwischen tief dunkelbraun ver-färbten Flüssigkeit zeigten sich am Boden des Gefäßes klare AgJ -Kristalle. Sie hatten die Form abgestumpfter hexagonaler Pyra-miden, der Durchmesser der Basis betrug bis zu 10 mm, die Höhe bis zu 5 mm.

Die Züchtung aus der Schmelze wird dadurch erschwert, daß beide Substanzen beim Abkühlen aus der Schmelze Temperaturumwandlungen durchmachen, AgJ bei $147^{\circ}C$, CuJ bei $373^{\circ}C$. Die Qualität der aus der Schmelze gezogenen Kristalle ist daher wegen der bei den Umwandlungen auftretenden Spannungen meist schlecht.

CuJ -Einkristalle erhielten GOTO et al. (1968) mittels einer chemischen Transportreaktion. Dabei wird Jodwasserstoff über erhitztes Kupfer geleitet. An einer kälteren Stelle des Reak-tionsgefäßes schlagen sich dann CuJ -Kristalle nieder.

Für die Züchtung von guten Einkristallen kommen nur Verfahren in Frage, bei denen das Wachstum im Stabilitätsbereich der unter Normalbedingungen auftretenden Phasen verläuft, also praktisch nur Verfahren der Züchtung aus Lösungen. Zwei modifizierte Lösungsverfahren wurden schließlich ausgewählt: die Züchtung unter hydrothermalen Bedingungen und aus Silica-Gelen.

1.2 Züchtung unter hydrothermalen Bedingungen

Erfahrungen über die Züchtung von Cu_2S -Einkristallen unter hydrothermalen Bedingungen werden von RAU (1967), über die Züchtung von $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S}$ -Mischkristallen von HINZE (1965) berichtet.

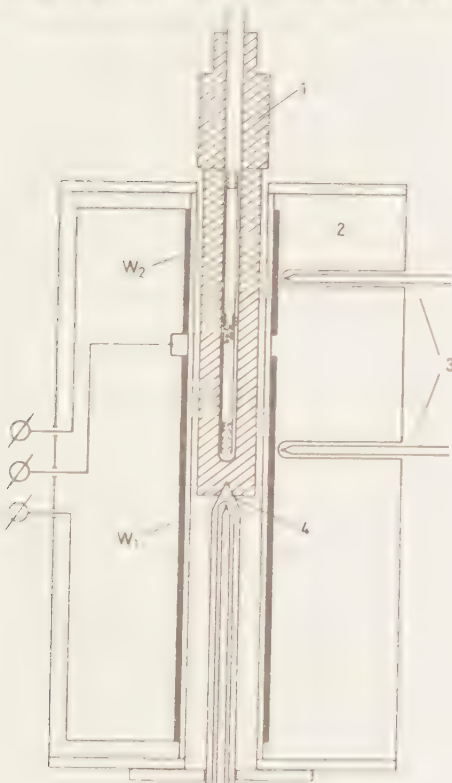


Abb. 6: Anordnung zur Züchtung von Kristallen unter hydrothermalen Bedingungen.

1: Kaltschlußautoklav mit Teflonbührelei

2: Ofen

3 und 4: Thermoelemente

$W_{1,2}$: getrennt regelbare Überwicklungen

Für eigene Zuchtversuche stand eine Hydrothermalanlage zur Verfügung (DORNER (1969) und DORNER und JAGODZINSKI (1972)) bei der mittels einer Wasserpumpe der Druck eingestellt werden kann. Bei den Zuchtversuchen wird folgendermaßen verfahren: Die feingepulverte Substanz (ca. 1-1,5 g) wird in ein Teflonröhrchen ($\varnothing$ 7,5 mm, Wandstärke 1 mm, Länge 100 mm) eingewogen, das Röhrchen dann mit dem Lösungsmittel (ca. 2 ml) aufgefüllt und mit einem Teflonstab verschraubt. Als Lösungsmittel wurden H₂O, wässrige KJ-Lsg. und AgNO₃-Lsg. verschiedener Molarität eingesetzt. Das verschlossene Röhrchen wird in einen Kaltschlußautoklaven nach LUTH und TUTTLE (1963) eingesetzt. Der Autoklav befindet sich in einem Ofen, der über zwei getrennt regelbare Wicklungen verfügt (vgl. Abb. 6). Damit lassen sich im Autoklaven und damit auch im Reaktionsgefäß verschiedene Temperaturgradienten einstellen. Die Gradienten betragen 10-40°C/100 mm. Der Druck wird von außen mit einer Wasserpumpe aufgebaut und an einem Bourdonmanometer angezeigt. Obwohl Teflon nach Herstellerangaben nur bis ca. 250°C thermisch stabil ist, wurde die Anordnung ohne erkennbare Schäden bis zu 350°C bei 3 000 Atm. benutzt. Offensichtlich wirkt der erhöhte Druck stabilisierend. Die Reaktionsdauern betrugen zwischen 0,5 und 15 Tagen. Über die einzelnen Ergebnisse wird bei den jeweiligen Substanzen berichtet.

1.3 Züchtung aus Gelen

Als zweites Verfahren kam die Züchtung in Silica-Gelen in Frage. Diese Methode - im Wesentlichen von HOLMES (1947) und HENIRICH (1968) entwickelt - eignet sich besonders für Substanzen, deren Löslichkeit in starkem Maße von der Konzentration des Lösungsmittels abhängt. In den meisten Fällen werden Natriummetasilikate eingesetzt, die durch Umsetzung einer Natriummetasilikatlösung ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in H_2O) mit einer Säure -

üblicherweise HCl oder Essigsäure - entstehen. Das Gel wirkt als hochviskose, inerte Lösung, in der die Reaktionskomponenten unter Vermeidung von Konvektionsströmungen ineinander diffundieren. Die Viskosität des Gels bewirkt auch, daß die Keimbildungshäufigkeit herabgesetzt wird. Üblicherweise erhält das Gel eine Komponente, die für die stehende Lösung die aktive. Im Falle der Kupfer- und Silberhalogenide geht man so vor, daß das Gel das Lösungsmittel enthält, darüber steht eine gesättigte Lösung des Halogenids im selben Lösungsmittel. Durch das eine Diffundieren in das Gel wird die Lösung verdünnt und es bilden sich sowohl im Gel als auch in der Lösung Kristalle. Nach HEWIDON et al. (1965) findet das Wachstum in einem von einer Gelmembran umschlossenen Raum statt, wobei die Osmose sowohl für die Keimbildung als auch für das Wachstum eine entscheidende Rolle spielt.

Dieses Kristallzüchtverfahren wurde von DANCONE et al. (1964), SALBERSTADT (1967), BLANK et al. (1967) und MURPHY et al. (1968) auf die Züchtung von Kupfer- und Silberhalogeniden angewandt. Für eigene Versuche wurden die Experimente der Vorgänger teils nachvollzogen, teils variiert und kombiniert. Über die Ergebnisse wird bei den jeweiligen Substanzen berichtet.

2.1 Strukturen und Phasenbeziehungen bei Normaldruck

Die Strukturen der beiden Reinsubstanzen als chemisch einfach aufgebaute Ionenkristalle wurden schon früh untersucht. Dabei galt das Interesse besonders dem Silberjodid als physikalisch-chemisch reizvoller Substanz (Photoprozess, Anomalien der Leitfähigkeit und Wärmeausdehnung). Schon bald wurde festgestellt, daß die Stabilitätsbeziehungen verwickelter sind als zu erwarten war. Beim AgJ ist die Diskussion darüber bis heute noch nicht abgeschlossen.

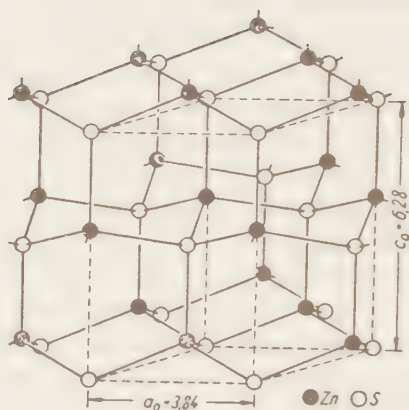
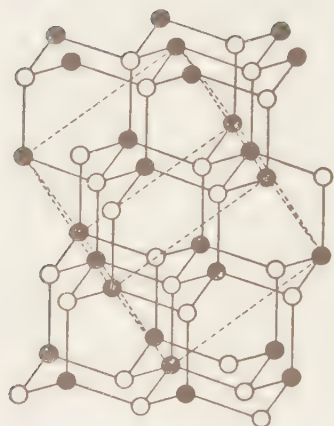


Abb. 7a: Zinkblende-Struktur

Abb. 7b: Wurtzit-Struktur

(aus KLEBER (1964))

2.2 Silberjodid

Silberjodid kommt unter Normalbedingungen in zwei Modifikationen vor, einer mit Zinkblende-Struktur (γ) (Abb. 7a) und einer mit Wurtzit-Struktur (β) (Abb. 7b). Beide Strukturen lassen sich verstehen als dichteste Kugelpackungen der Jod-Ionen mit den Silber-Ionen in Tetraederlücken. Die Schichtfolge ist beim Wurtzit in Richtung der c-Achse ABAB, entsprechend der hexagonal dichtesten Kugelpackung, bei der Zinkblende in Richtung der Raumdiagonalen ABCABC, entsprechend der kubisch dichtesten Kugelpackung.

Während AMINOFF (1922a) aufgrund von Laue und Debye-Aufnahmen

ausschließlich die hexagonale Wurtzit-Struktur forderte, nahmen WILSEY (1921) und (1923) und DAVEY (1922a) an, bei den von ihnen untersuchten Pulverproben müsse ein Gemisch von hexagonalem (β) und kubischem (γ) Material vorliegen.

Eine Abweichung von der idealen Wurtzit-Struktur in der Art, daß die Ag-Ionen nicht exakt in der Mitte der Tetraederlücken, sondern statistisch in Richtung der Tetraederflächen hin angeordnet sind, gibt HELMHOLZ (1935) aufgrund seiner Messungen an Einkristallen an.

Im Gegensatz zu HELMHOLZ fand BURLEY (1963b) in seiner eingehenden Strukturbestimmung des β -AgJ nahezu ideale Wurtzitstruktur. Für eine statistische Auslenkung der Silber-Ionen aus den Mitten der Tetraederlücken fand er keinen Anhaltspunkt. Seine Ergebnisse sind in Tabelle 3 ausgeführt.

Tabelle 3: Kristallographische Daten von β -AgJ nach BURLEY (1963b)

Raumgruppe:	$P6_3mc$
Gitterdaten:	$a=4,592 \text{ \AA}$; $c=7,510 \text{ \AA}$; $c/a=1,635$
Dichten:	$D_{\text{gem}}=5,677 \text{ gcm}^{-3}$; $D_{\text{ber}}=5,709 \text{ gcm}^{-3}$; $z=2$
Atomlagen:	Jod in $(1/3, 2/3, 0)$ und $(2/3, 1/3, 1/2)$
	Silber in $(1/3, 2/3, u)$ und $(2/3, 1/3, 1/2 + u)$ $u = 0,625_3$
isotrope Temperaturfaktoren:	$B_{\text{Ag}} = 3,44 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{J}} = 1,81 \text{ \AA}^2$, $R = 6,6 \%$

Auffallend ist der hohe Temperaturfaktor des Silbers. Er findet seine Erklärung in der Frenkel-Fehlordnung des Silberjodids. Im geordneten Jod-Teilgitter existieren neben Ag-Ionen auf den Gitterplätzen noch Ag-Ionen auf Zwischengitterplätzen und Fehlstellen im Kationen-Teilgitter im thermischen Gleichgewicht.

Diese Zwischengitteratome sind bereits bei Zimmertemperatur extrem beweglich (Sprungfrequenz in der Größenordnung von 10^{10} sec^{-1} , Aktivierungsenergie ca. 0,1 eV nach TELTOW (1950))

Nach den Berechnungen der Gitterenergie von β - und γ -AgJ von HUGGINS (1951) ist der Bindungscharakter nicht rein ionogen, es muß zusätzlich ein Bindungsanteil der leicht polarisierbaren Jod-Ionen mit berücksichtigt werden.

Bei 146°C geht Silberjodid in eine Hochtemperaturmodifikation (α) über, die bis zum Schmelzpunkt bei 557°C stabil ist. WERNECKE (1871) stellte bei diesem Übergang eine Farbänderung von grünlich-gelb zu goldgelb fest, LEHMANN (1877) beobachtete, daß bei hexagonalen Einkristallen die Doppelbrechung verschwindet. Nach RODWELL (1833) ist dieser Übergang mit einer, für Hochtemperaturphasenumwandlungen ungewöhnlichen, Volumenkontraktion verbunden.

STROCK (1934) und HOSHINHO (1954) und (1957) bestimmten die Struktur als kubisch innenzentriertes Gitter der Jod-Ionen, in dem die Kationen auf 42 Plätzen statistisch verteilt sind. Der Selbstdiffusionskoeffizient der Silberionen ist ungewöhnlich hoch ($2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bei 250°C). Die extreme Beweglichkeit der Kationen im α -AgJ wurde auch durch Leitfähigkeitsmessungen (TUBANDT und LORENTZ (1941)) und Streuexperimente mit kalten Neutronen (FUNKE, KALUS und LECHNER (1974)) bestätigt. α -AgJ gilt als typischer Vertreter der "Super-Ionenleiter".

Für die Züchtung von AgJ-Einkristallen war die Frage, welche Modifikation unterhalb von 146°C stabil ist, von großer Bedeutung, da in diesem Temperaturbereich Zuchtversuche durchgeführt werden sollten. Auch die Frage, welche äußeren Bedingungen (z.B. Überschuß einer Ionenart, Druck) die Entstehung jeder der beiden Phasen beeinflussen, war im Voraus zu klären.

Aus den bisherigen Arbeiten (BLOCH und MÖLLER (1931), KOLKMEIER und v.HENGEL (1934), SIEG (1953), LIESER (1958), MAJUMDAR und ROY (1959), SCHNEER und WHITING (1963) und BURLEY (1963a)) wurde der Schluß gezogen, daß die β -Modifikation unterhalb 146°C thermodynamisch stabil, die γ -Modifikation metastabil ist. Bei bestimmten Versuchsbedingungen kann γ -AgJ, entsprechend der Ostwald'schen Stufenregel, metastabil erhalten werden.

Für die Zuchtversuche ergaben sich folgende Überlegungen:

- a) Unter Normaldruck sollten bei der Züchtung aus J⁻-haltigen Lösungsmitteln β -AgJ Einkristalle erhalten werden. Hierfür erschien die Züchtung aus Silica-Gelen am geeignetsten.
- b) Bei erhöhtem Druck galten zwei gegenläufige Trends. Der Neigung zur Bildung von β -AgJ bei Jod Überschuß stand die Neigung zur Bildung von γ -AgJ bei erhöhtem Druck gegenüber. Da nach BURLEY (1963a) und PRAGER (1974) bisher noch kein Versuch gelang, γ -AgJ Einkristalle zu züchten, sollte unter hydrothermalen Bedingungen versucht werden, solche Kristalle oder zumindest Mischtypen zu züchten.

2.3 Kupferjodid

Bei Kupferjodid liegen die Verhältnisse wesentlich einfacher. Unter Normalbedingungen ist ausschließlichen die γ -Modifikation mit Einkristallstruktur anzutreffen (AMTCHIT (1922a), GAVEY (1926b), WYCKOFF und POSNJAK (1922)). Bei 173°C wandelt es sich in die β -Modifikation mit wurfelförmiger Struktur um (TUBAUDT et al. (1927), KRUG und SIEG (1952)). Bei 411°C erfolgt die Umwandlung in die kubische α -Hochtemperaturmodifikation, die bei 596°C schmilzt. Sie weist ein kubisch flächenzentriertes Gitter der Jod-Ionen auf, in dem die Kationen statistisch verteilt sind (KRUG und SIEG (1952), MIYAKE, HOSHINO und TAKEKAWA (1962)).

Eine mögliche Überlappung der Stabilitätsbereiche der β - und γ -Phasen, wie sie beim AgJ diskutiert wird, ist hier auszuschließen.

2.4 Das System AgJ - CuJ

Daß AgJ und CuJ zumindest in begrenztem Rahmen Mischkristalle bilden können, zeigt schon der Naturbefund. Das Mineral *M i e r - s i t*, das genauso wie *J o d a r g y r i t* oder *J o d y r i t* (reines β -AgJ) und *M a r s h i t* (reines CuJ) als Sekundärmineral in der Oxydationszone von Erzlagerstätten (z.B. Broken Hills, N.S. Wales) vorkommt, besteht vorwiegend aus γ -AgJ. Es enthält daneben bis zu 20 % CuJ. Bei diesem Mineral zeigt sich, daß Zumischungen von CuJ die Zinkblende-Struktur gegenüber der Wurtzit-Struktur beim AgJ stabilisieren.

Das Zustandsdiagramm AgJ-CuJ wurde von QUERCIGH und STRUEVER (1914) mit Hilfe der thermischen Analyse zum ersten Mal untersucht. Sie stellten bis ca. 85 Mol% AgJ vollständige Mischbarkeit und innerhalb dieses Bereichs Zinkblendestruktur fest. Dieses Ergebnis wurde von BARTH und LUNDE (1926) und LUNDE und ROSBAUD (1929) bestätigt.

In neuerer Zeit untersuchten NÖLTING (1964) und HINZE (1965) das Mischungsverhalten. Das Zustandsdiagramm nach NÖLTING, aufgestellt mit polarisationsoptischen und Messungen der spezifischen Wärme zeigt Abb. 8. NÖlting fand, zumindest bis 92,5 Mol% AgJ vollständige Mischbarkeit der beiden kubischen γ -Phasen. Seine Proben erhielt er durch Zusammenschmelzen der als Pulver gefällten Reinsubstanzen. HINZE überprüfte das Mischungsverhalten an seinen hydrothermal hergestellten Pulverpräparaten. Nach seinen Diffraktometermessungen entspricht die Gitteraufweitung mit zunehmendem AgJ-Gehalt sehr gut der Vegard'schen Regel.



Abb. 8: T - c
Diagramm des Zwei-
stoffsystems AgJ-CuJ
(aus NÖLTING (1964))

γ Blende-Struktur

β, β' Wurtzit-Struktur

α kiz-Gitter der J^- ,
 Ag^+ statistisch

α' kfz-Gitter der
 J^- , Cu^+ statistisch

3.1 Vorbemerkungen zu den Experimenten

Für die Zuchtversuche wurden folgende Reagentien verwendet:

AgJ (LAB)	MERCK 12335
CuJ	MERCK 2748
KJ (p.A.)	MERCK 5043

HJ (p.A.)	MERCK 349
AgNO_3 (p.A.)	MERCK 1512
Ag_2O (p.A.)	MERCK 1503

Für die Züchtung von Mischkristallen wurden in Schritten von 5 bzw. 10 Mol% die Einwaagen berechnet, die feingepulverten Substanzen eingewogen und sorgfältig durchmischt.

Bei allen Versuchen wurde das Reaktionsgut nach Versuchsende mit viel Wasser gewaschen, bis die Prüfung mit AgNO_3 -Lsg. bei Versuchen mit KJ oder KJ als Lösungsmittel keine Jod^- -Ionen mehr anzeigte. Bei Verwendung von AgNO_3 -Lsg. als Lösungsmittel wurde mit KJ-Lsg. auf die Anwesenheit von Silber-Ionen im Wasser geprüft. Anschließend wurde mit Ethanol oder Methanol nachgewaschen und einige Stunden bei Temperaturen von $20-30^\circ\text{C}$ getrocknet. Proben aus reinem AgJ oder mit hohem Silbergehalt wurden bei Zimmertemperatur getrocknet um eine Änderung des Verhältnisses von β zu γ AgJ zu vermeiden.

3.21 AgJ-Einkristalle aus Gelen

Nach den folgenden 1301 Ansätzen wurden Zuchtversuche durchgeführt. Die Ansätze wurden zum Teil untereinander leicht variiert, zum Teil wurde die Menge und Molarität der Lösungsmittel geringfügig verändert. Alle Ansätze wurden bei 45°C im Wasserthermostat und bei Zimmertemperatur ausprobiert. Die Versuchsdauern betragen 7 bis 21 Tage.

Ansatz 1 (nach HALBERSTADT (1967))

7 ml einer Gel-Lösung (244 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 500 ml Wasser) wurden mit 8 ml 1m KJ-Lösung und 15 ml 2m CH_3COOH versetzt. Das Gemisch gelierte in 24 h bei 45°C . Danach wurden 10 ml einer gesättigten Lösung von AgJ in KJ-Lösung zugesetzt (57 g AgJ + 260 g KJ + 250 ml Wasser).

Es bildeten sich überwiegend klare hexagonale Plättchen mit Durchmessern bis zu 5 mm. Diese Plättchen zeigen z.T. regelmäßige sechseckige Form, z.T. ergaben sich durch ungleiches Wachstum rautenförmige Gebilde. An der Unterseite waren die Plättchen glatt, auf der Oberseite zeigten sich längs der Kanten und längs Graten in Richtung $\vec{a} + \vec{b}$ unregelmäßige Anwachsungen. Vereinzelt bildeten sich auch hexagonale Pyramiden. Das Reaktionsgut war hellgelb gefärbt.

Ansatz 2 (nach MURPHY et al. (1968))

7 ml Gel-Lösung wurden mit 15 ml 2m CH_3COOH versetzt. Nach dem Gelieren wurden 15 ml 2m HJ zugegeben. Die Säure konnte 1-4 Tage eindiffundieren, danach wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und durch eine Lösung von AgJ in HJ (10 g AgJ in 50 ml 4m HJ) ersetzt.

Diese Methode lieferte die besten Kristalle. Es fanden sich hexagonale und rautenförmige Plättchen (bis 5 mm), hexagonale Pyramiden (bis 3 mm) und Pyramidenstümpfe. Z.T. waren die Kristalle klar durchsichtig, z.T. an der Oberfläche matt, vereinzelt wiesen sie Einschlüsse auf. Die Farbe war blaßgelb mit einem ganz leichten Braunstich. Für Hochdruckuntersuchungen geeignet waren hexagonale Pyramidenstümpfe ($\varnothing$ 0,5 mm, 0,1 mm dick), die völlig frei von Einschlüssen waren und bei denen Schwenk- und Weissenbergaufnahmen keine Störungen aufwiesen. Auch einzelne der rautenförmigen Plättchen erwiesen sich als geeignet. Größere Kristalle zeigten bereits unter dem Mikroskop Störungen wie Einschlüsse, Verwachsungen etc.

Ansatz 3 (nach BLANK et al (1967))

7 ml Gel-Lösung wurden mit 15 ml 2m CH_3COOH versetzt. Nach dem Gelieren wurden noch 2,5 ml Gel-Lösung und 2 ml 2m HJ zugegeben. Dieser Zusatz ergab einen Gel-Pitopf höherer Acidität.

Danach wurden 10 ml einer gesättigten Lösung von AgJ in 4m HJ zugegeben. Nach diesem Ansatz wurden nur sehr kleine, hellgelbe Kristalle erhalten die keine morphologisch gut ausgebildeten Formen aufwiesen.

Ansatz 4

7 ml Gel-Lösung wurden mit 15 ml 2m CH_3COOH versetzt. Nach dem Gelieren wurden 15 ml 3m AgNO_3 -Lsg. zugesetzt. Diese Lösung diffundierte in das Gel ein. Dabei bildeten sich nadelige AgNO_3 Kristalle, die bis zu 15 mm lang wurden. Die nach dem Eindiffundieren noch vorhandene Flüssigkeit wurde abgegossen und durch eine gesättigte Lösung von AgJ in KJ-Lsg. ersetzt. Es bildete sich überwiegend feinkörniges Pulver von hellgelber Farbe, nur vereinzelt klare Plättchen. Die röntgenographische Überprüfung ergab hexagonale Symmetrie. Die Hoffnung, durch Überschuß von Ag^+ -Ionen im Gel γ -Einkristalle zu erhalten, erfüllte sich nicht.

Ansatz 5

7 ml Gel-Lösung wurden mit 15 ml 2m CH_3COOH versetzt. Nach dem Gelieren wurden 10 ml 4m HJ zugegeben die in 1-4 Tagen in das Gel eindiffundierten. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und durch eine ges. Lösung von AgJ in 4m HJ ersetzt. Nach diesem Ansatz bildeten sich überwiegend hexagonale und rautenförmige Plättchen, vereinzelt Pyramiden.

Die Überprüfung der Kristalle, die in Gelen gezüchtet wurden mit Dreh- und Weißenbergaufnahmen, ergab durchweg die für die hexagonale Wurtzit-Struktur typischen Reflexanordnungen. Hinweise auf die von PRAGER (1974) berichteten Polytypen 4H, 8H, 12H und 16H (RAMSDELL-Notation), die an den Kristallen beobachtet wurden, die nach der Methode von COCHRANE (1967) gezüchtet wurden, ergaben sich bei keiner Probe.

3.22 Züchtungen von AgJ-Einkristallen unter hydrothermalen Bedingungen

Unter hydrothermalen Bedingungen sollte in erster Linie versucht werden, Einkristalle der γ -Modifikation, deren Zucht bisher noch nicht gelungen war, herzustellen. Als Lösungsmittel wurden KJ-Lösung (2, 4 und 8 molar), HJ (2 und 4 molar) und AgNO_3 -Lsg. (3 molar) eingesetzt.

Eine Möglichkeit, die positiven Eigenschaften von HJ als Lösungsmittel zu nutzen, andererseits den Jodüberschuß zu begrenzen, wurde in folgendem Vorgehen gesehen: in den Versuchsbehälter wurden Ag_2O und 2m HJ eingefüllt und in üblicher Weise Druck und Temperatur ausgesetzt. Nach der Reaktion:



sollte bei der Bildung von AgJ gleichzeitig Jod verbraucht werden.

Bei allen Versuchen zeigte sich, daß sich Einkristalle bei reinem AgJ seltener ausbildeten als bei Mischungen mit CuJ. Die überwiegende Zahl der Versuche ergab nur feinkörniges Pulver. An Guinier-Aufnahmen dieser Pulver wurde überprüft, ob sich γ - oder β -AgJ oder ein Gemisch von beiden gebildet hatte.

Indiz für die Anwesenheit von γ -AgJ war das Auftreten des (400)-Reflexes, des einzigen, der im vorderen Glanzwinkelbereich nicht mit hexagonalen Reflexen zusammenfällt. (Der Reflex (200) würde theoretisch ebenfalls in Frage kommen, jedoch tritt er im Pulverdiagramm nicht auf, da für ihn im Strukturfaktor die Atomformfaktoren von Ag^+ und J^- mit verschiedenen Vorzeichen eingehen. Da beide sehr ähnlich sind - 42,14 bzw. 45,56 für $\sin\theta/\lambda = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ - ist der Reflex praktisch ausgelöscht.) Bei Anwesenheit von β -AgJ tritt der hexagonale

(100)-Reflex auf, der nicht mit kubischen Reflexen koinziiert.

Die ersten Versuche, bei denen durchweg nur Pulver anfielen, brachten in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur folgende Ergebnisse:

Bei Verwendung von KJ-Lösungen wurde überwiegend β -AgJ hergestellt, mit HJ ein Gemisch von β und γ , mit AgNO_3 ebenfalls. Nur die Reaktion von gleichen Teilen 3m AgNO_3 mit 2m HJ erg. h. reines γ -AgJ. Je höher der Anteil von Jodionen, also je höher die Molarität des Lösungsmittels war, desto höher war der Anteil von β -AgJ. Bis zu 300°C Bildungstemperatur wurden an den Pulverproben keine signifikanten Auswirkungen der Temperatur festgestellt.

Auffallend waren die Farbunterschiede. Bei Verwendung von KJ als Lösungsmittel war das Reaktionsprodukt fast rein weiß, mit einem leichten Gelbschimmer. Bei Versuchen mit HJ war die Substanz hellgelb bis zitronengelb mit leichten Bräunungen gefärbt. Verwendung von AgNO_3 als Lösungsmittel führte zu graugrünen Produkten.

Die späteren Versuche wurden alle bei Temperaturen zwischen 100°C und 140°C durchgeführt. Bei tiefen Temperaturen ist zwar die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, was zu längeren Versuchszeiten (4-11 Tage) führt, andererseits hat man eher die Gewähr, daß zumindest in einem Teil des Reaktionsgefäßes Bedingungen herrschen, bei denen man sich noch im Stabilitätsfeld von (β, γ) -AgJ befindet. Nach dem Zustandsdiagramm von Bridgman (1958) (vgl. auch Abb. 17) fällt die Umwandlungstemperatur $(\beta, \gamma) \rightarrow \alpha$ -AgJ mit steigendem Druck bis zum Tripelpunkt bei 1 kbar von 146°C auf etwa 100°C linear ab. Da die Umwandlung unter Volumeneinsparung verläuft, ist dieses Verhalten auch zu erwarten. Bei 2 kbar liegt die Grenze bei ca. 120°C.

Da über die Länge des Reaktionsgefäßes ein Temperaturgradient von ca. 20°C herrscht, kann die Basistemperatur so gewählt werden, daß der Boden des Gefäßes Bedingungen der α -Phase, der Verschuß von (β, γ) aufweist.

Mit AgNO_3 als Lösungsmittel wurden nur in einem Fall Einkristalle erzielt. Die Versuchsbedingungen waren: 140°C , 1800 Atm, 12 Tage. Es handelte sich um sehr dünne Plättchen (0,01 mm dick, Kantenlänge ca. 1 mm) mit angedeuteter trigonaler Symmetrie. Die Plättchen waren gelblich-grün durchsichtig und sehr leicht biegsam. Die polarisationsoptische Untersuchung ergab in orthoskopischer Betrachtung Isotropie, in konoskopischer Betrachtung schwache Doppelbrechung und optisch positiven Charakter. Es hat sich also auch hier kein reines γ -AgJ gebildet, was auch durch Guinier- und Weissenbergaufnahmen bestätigt wurde.

Die Weissenbergaufnahmen, bei denen um die hexagonale a -Achse gedreht wurde, zeigen deutlich diffuse Gitterstäbe für $h-k$ (vgl. Abb. 9). Die Gitterstäbe werden zwischen den Reflexen, die dem hexagonalen Grundgitter entsprechen, noch einmal durch Reflexe unterteilt, die eine Verdreifachung der c -Gitterkonstante von $7,51 \text{ \AA}$ nahelegen. Für einen Polytyp 6H (Ramsdell-Notation, nach der von JAGODZINSKI (1949) angewandten Notation $hk\bar{k}$), wie er bei ZnS und SiC beschrieben wird (VERMA und KRISHNA (1966)) stimmen jedoch errechnete und beobachtete Intensitäten nicht überein. Eine genauere Untersuchung ergab, daß sich alle Reflexe eindeutig indizieren lassen, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, daß eine orientierte Verwachsung von einem hexagonalen mit zwei kubischen Individuen vorliegt, wobei eine kubische Orientierung bevorzugt ist. Dabei fällt die hexagonale c -Achse jeweils mit einer $[111]$ -Richtung der kubischen Individuen zusammen.

Versuche, bei denen 2m HJ als Lösungsmittel entweder auf AgJ oder Ag_2O einwirkte, ergaben in Abhängigkeit von der Höhe im Reaktionsgefäß und damit von der Bildungstemperatur bei ein und demselben Zuchtversuch verschiedene Produkte. Im oberen Teil bildeten sich regelrechte "Stufen" von Kristallen mit plättchenförmigem Habitus (Abb. 10). Freischwimmend in der Lösung wuchsen vereinzelt verzerrte Oktaeder (maximal 0,6 mm). Im unteren Teil bildeten sich Kristalle, die sehr gut ausgebildete Rhombendodekaederflächen $\{110\}$ zeigten (Abb. 11). Sie



Abb. 9: Weissenbergaufnahme von Silberjodid (orientierte Verwachsung von einem hexagonalen mit zwei kubischen Individuen). (hOl)-Ebene, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 40 kV, 20 mA, 48 h.



Abb. 10: "Stufe" von plättchenförmigen Silberjodidkristallen. Abmessungen 4 x 3 mm.



Abb. 11: Silberjodidkristall mit Rhombendodekaederflächen. Paramorphose von $\gamma\text{-AgJ}$ nach $\alpha\text{-AgJ}$. Abmessungen 1,5 x 2 mm.

erreichten Durchmesser bis zu 2 mm. Größere Kristalle waren meist trüb, es fanden sich aber auch kleinere, die klar durchsichtig waren. Zum Teil waren die Kanten gerundet, was den Kristallen ein kugeliges Aussehen verlieh.

Die Ausbildung von verschiedenen Kristallen bei einem Zuchtversuch wird nach folgenden Vorstellungen interpretiert. Bei einer Versuchstemperatur von 140°C am Boden des Gefäßes und einem Temperaturgradienten von 20°C bis zum Verschuß, liegt bei einem Druck von 2000 Atm. der Boden im Stabilitätsfeld von $\alpha\text{-AgJ}$, der Verschuß in dem von $(\beta, \gamma)\text{-AgJ}$. Folglich müßten am Boden Kristalle von $\alpha\text{-AgJ}$, weiter oben β - oder γ -Kristalle oder Kristalle mit eindimensionaler Lagenfehlordnung gebildet werden. Diese Erwartung wird bereits durch die auftretenden Kristallformen bestätigt.

Die Vorstellungen von HARTMANN und PERDOK (1955) über den Zusammenhang von Struktur und Flächenformen gehen aus den von PCB-Vektoren (periodic-bond-chain), Vektoren, die die Richtung einer durchgehenden Kette von Bindungen angeben. Sie unterscheiden drei Klassen von Flächen:

- F (flat faces) mit mindestens 2 PCB-Vektoren
- S (stepped faces) mit einem PCB-Vektor
- K (kinked faces) ohne PCB-Vektor

Trachtbeherrschend sind die F-Flächen, daneben können S-Flächen auftreten, K-Flächen werden kaum ausgebildet. Bei einem kubisch-innenzentrierten Gitter ist $[111]$ PCB-Vektor, F-Flächen wären also $\{110\}$. Im ZnS -Gitter ist $[110]$ PCB-Vektor, F-Flächen also $\{111\}$.

Nach STROCK (1934) und HOSHIKAWA (1957) bilden beim $\alpha\text{-AgJ}$ die Jod-Ionen ein kubisch innenzentriertes Gitter, in dem die Silber-Ionen statistisch verteilt sind. Die Kristalle, die am

Boden des Reaktionsgefäßes als Rhombendodekaeder kristallisierten, sind also im Einklang mit der Theorie von HARTMANN und PERDOK als α -AgJ gebildet worden. Da der Übergang $\alpha \rightarrow (\beta, \gamma)$ nicht gehemmt ist, liegen nach dem Abschrecken Paramorphose nach α -AgJ vor. In Übereinstimmung mit den reaktionskinetischen Messungen von ADAMS und DAVIS (1965), die bei 2,5 kbar und 122°C nach 0,133 min. eine 75 prozentige Umwandlung von α in γ -AgJ fanden, wurde nach dem Abkühlen unter Druck γ -AgJ röntgenographisch bestätigt. Die Umwandlung erfolgt nicht einkristallin, die Kristalle zerfallen in kleine Mosaikblöcke. Auf Schwenkaufnahmen erhält man bei den Beugungswinkeln für γ -AgJ Pulverringe mit körniger Struktur. Die röntgenographische Untersuchung der Plättchen ergab eindimensionale Lagenfehlordnung nach [001] (hexagonal) bzw. [111] (kubisch), wobei entweder kubisch oder hexagonal indizierbare Hauptreflexe und diffuse Gitterstäbe mit $h-k = 0 \pmod{3}$ (hex.) auftraten. Eine Weissenbergaufnahme eines fehlgeordneten hexagonalen Plättchens (Drehachse a, nullte Schicht) zeigt Abb. 12, eines fehlgeordneten kubischen Plättchens (Drehachse [110] nullte Schicht) Abb. 13. Die Verteilung der Intensität auf den diffusen Gitterstäben spricht dabei gegen eines der klassischen Fehlordnungsmodelle. Die asymmetrische Intensitätsverteilung um die Hauptreflexe auf Abb. 12 deutet auf Stapelfehler im Sinne rhomboedrischer Symmetrie hin, bei Abb. 13 könnte aus der Abweichung der kubisch indizierbaren Reflexe von den diffusen Stäben darauf geschlossen werden, daß in Bereichen kubischer Ordnung inkohärent sehr stark fehlgeordnete Lagen eingestreut sind. Ein quantitatives Fehlordnungsmodell mit der Berechnung der Nachfolgewahrscheinlichkeiten geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Die röntgenographische Prüfung der verzerrten Oktaeder ergab kubische Symmetrie und ZnS-Struktur (vgl. Precession-Aufnahmen Abb. 14a und b).

Damit ist - nach unserem Wissen zum ersten Mal - die Züchtung von γ -AgJ-Einkristallen gelungen.



Abb. 12: Weissenbergaufnahme
von fehlgeordnetem β -AgJ.
 $\text{CuK}_{\alpha 1}$, 40 kV, 20 mA, 15 h.



Abb. 13: Weissenbergaufnahme
von fehlgeordnetem γ -AgJ.
 $\text{CuK}_{\alpha 1}$, 40 kV, 20 mA, 48 h.



Abb. 14a: Precessionaufnahme
von γ -AgJ, (hk0)-Ebene



Abb. 14 b: Precessionaufnahme
von γ -AgJ, (hk1)-Ebene
 MoK_{α} , 40 kV, 36 mA, 3 h.

3.31 CuJ - Einkristalle aus Gelen

Ähnliche Ansätze, wie die zur Züchtung von AgJ-Kristallen, wurden auch für CuJ-Kristalle verwendet. Auch hier lagen die

Versuchstemperaturen bei 45°C und bei Zimmertemperatur, die Reaktionszeiten zwischen 7 und 21 Tagen.

Ansatz 6

7 ml der Standard Gel-Lösung wurden mit 8 ml 2m KJ-Lösung und 15 ml 2m CH_3COOH versetzt. Nach dem Gelieren wurden 10 ml einer Lösung von 30 g CuJ + 150 g KJ in 125 ml Wasser zugegeben. Es bildeten sich neben feinkörnigem Material untereinander verwachsene Tetraeder mit 0,1 - 0,2 mm Kantenlänge von hellgelber Farbe.

Ansatz 7

7 ml Gel-Lösung wurden mit 15 ml 2m CH_3COOH versetzt. Nach dem Gelieren wurden 15 ml 2m HJ zugegeben, die zwei Tage eindiffundieren konnte. Die überstehende Lösung wurde abgegossen und durch 15 ml der oben angegebenen Lösung von CuJ in KJ-Lösung ersetzt. Es bildete sich eine Vielzahl von unregelmäßig geformten bräunlich-beigen Kristallen, die wie "überzuckert" aussahen.

Ansatz 8

7 ml Gel-Lösung wurden mit 15 ml 2m CH_3COOH versetzt. Nach dem Gelieren wurden 15 ml 4m HJ zugegeben, die 1-4 Tage eindiffundieren konnte. Die überstehende Lösung wurde abgegossen und durch 15 ml der oben angegebenen Lösung von CuJ in KJ-Lösung ersetzt. Auch hier bildeten sich unregelmäßig geformte Kristalle, die milchig-trüb waren und wie "überzuckert" aussahen.

Ansatz 9

wurde analog zu Ansatz 8 angesetzt, im Unterschied dazu wurde die Lösung von CuJ in KJ-Lösung durch eine von CuJ in 4m HJ ersetzt. Dieser Ansatz ergab neben Dendriten, die sich bei mikro-

skopischer Betrachtung als aus winzigen Tetraedern aufgebaut erwiesen, auch größere Tetraeder (bis 0,4 mm Kantenlänge) mit z.T. gerundeten Kanten. Die röntgenographische Untersuchung mit Dreh- und Weißbergaufnahmen ergab bei Einzelkristallen dieses Ansatzes gute Kristallqualität.

3.32 Züchtung von CuJ-Einkristallen unter hydrothermalen Bedingungen

Für die Züchtung von CuJ-Einkristallen unter hydrothermalen Bedingungen wurden als Lösungsmittel ein bis viermolare HJ und KJ-Lösungen verwendet. Die Dauer der Versuche lag zwischen einem und fünf Tagen, die Versuchstemperaturen zwischen 160 und 180°C, die Drücke zwischen 1 800 und 3 000 Atm. Signifikante Auswirkungen des Drucks auf Kristallisationsgeschwindigkeit, der Tracht und Habitus der gebildeten Kristalle wurden nicht beobachtet.

Während bei Verwendung von KJ-Lösungen die Kristalle meist farblos waren, traten bei Verwendung von HJ als Lösungsmittel beige bis tiefbraune Kristalle auf, die z.T. bei längerer Aufbewahrung Jod abgaben, zu erkennen als violette Verfärbung der Gefäßwände. Kupferjodid ist demnach in der Lage, in erheblichem Maße überschüssiges Jod in das Gitter einzubauen.

Gut ausgebildete Einzelkristalle waren bei allen Verfahren selten. Zwar traten gelegentlich tetraedrische Gebilde mit Kantenlängen von ca. 2 mm auf, jedoch ergab die röntgenographische Prüfung in diesen Fällen immer, daß die Probe aus mehreren Individuen bestand.

In der Regel bildeten sich im oberen Teil des Gefäßes dicke Brocken mit erkennbaren (111)-Flächen, die z.T. Wachstumsstufen zeigten oder Verwachsungen mit unregelmäßigen Begrenzungen.

Das bei AgJ-Kristallen häufiger beobachtete Plättchenwachstum blieb bei CuJ die Ausnahme. Lediglich bei Verwendung von KJ-Lösungen traten z.T. dünne Plättchen auf, die deutlich polares Wachstum zeigten. Während eine Fläche glatt war, war die Gegenfläche rau und mit kleinen, orientiert aufgewachsenen Tetraedern besetzt.

Die besten Ergebnisse lieferten Züchtungen bei Temperaturen um 300°C , bei einer Versuchsdauer von einem Tag und 2m HJ als Lösungsmittel. Auch bei geringeren Temperaturen (bis 150°C) und sonst unveränderten Bedingungen wurden noch befriedigende Resultate erzielt.

Höhere Lösungsmittelkonzentrationen und längere Versuchsdauer führten zwar auch zu morphologisch guten Kristallen, z.T. sehr gut ausgebildeten Tetraedern, die Röntgendiagramme solcher Kristalle wiesen aber immer neben Einkristallreflexen noch Pulverringe auf.

3.41 Züchtung von (Ag,Cu)J-Mischeinkristallen unter hydrothermalen Bedingungen

Für die Untersuchung des Entmischungsverhaltens und der Phasenbeziehungen im System AgJ - CuJ mit Hilfe der Röntgenkamera für hohe Gasdrücke mußten Einkristalle aus der ganzen Mischreihe hergestellt werden. HINZE (1965) hatte bereits festgestellt, daß das Mörsern eines mechanischen Gemenges der Reinsubstanzen zu teilweiser Mischkristallbildung führt. Eigene Versuche, bei denen ein Gemenge von AgJ und CuJ in einer Pillenpresse für ca. 10 min. einem Druck von ca. 8 kbar ausgesetzt wurde, zeigten, daß sich unter diesen Bedingungen Mischkristalle bildeten. Aus Röntgenpulveraufnahmen ging jedoch klar hervor, daß die Kristallqualität schlecht war. Die starke Linienverbreiterung läßt auf nicht völlige Homogenisierung und auf Spannungen im Gitter schließen. Einkristalle lassen sich nach diesem Verfahren sicher nicht

herstellen, jedoch zeigt sich, daß Druckerhöhung die Mischung erleichtert.

HINZE (1965) hatte bei seinen Zuchtversuchen mit reinem Wasser unter hydrothermalen Bedingungen Pulver oder nur sehr kleine Kristalle erhalten. Nach den Erfahrungen von RAU (1967) ließ die Verwendung von HJ als Lösungsmittel unter hydrothermalen Bedingungen am ehesten Aussicht auf Erfolg erwarten. Es wurden daher im ganzen Zweistoffbereich in Schritten von 10 bzw. 5 Mol% Zuchtversuche bei Drücken von 1500 - 3000 Atm. und Temperaturen von 100 - 300°C mit HJ und KJ-Lösungen unterschiedlicher Molarität (von 1 bis 8 molar) durchgeführt. Die Versuchstemperaturen wurden ungefähr nach dem Diagramm von NÖLTING (1964) (vgl. Abb. 8) gewählt, jedoch führten auch Zuchtversuche, bei denen die Temperatur im Bereich der α -Phasen lag, zum Teil zum Erfolg. Die Variation des Drucks im angegebenen Bereich brachte keine signifikanten Auswirkungen auf Tracht oder Habitus der Kristalle.

Im allgemeinen schlug sich das Reaktionsgut in Form von Verwachsungen vieler Kristalle im oberen Teil des Reaktionsgefäßes nieder. Isolierte Einzelkristalle mit gut ausgebildeten Flächen blieben die Ausnahme. Häufig zeigten die Kristalle Stufenwachstum nach (111) und Streifung der {111}-Flächen.

Bis ca. 40 Mol% AgJ wurden aus 2m HJ keine morphologisch gut ausgebildeten Kristalle erhalten. Es bildeten sich z.T. klar durchsichtige, z.T. matte Plättchen nach (111) mit unregelmäßig geformten Kanten, häufiger Verwachsungen von Kristallkörnern ohne glatte Begrenzungsflächen. Die Reaktionszeiten betrugen 2 - 4 Tage, die Temperatur ca. 260°C, der Druck ca. 2800 Atm.

Ein Zuchtversuch mit 4m KJ-Lösung lieferte bei einer Einwaage von 20 Mol% AgJ - 80 Mol% CuJ in 7 Tagen bei 250°C zahlreiche weiße, dreieckige Plättchen nach (111), deren Unterseite glatt

war, während auf der Oberseite winzige Tetraederchen orientiert aufgewachsen waren. Vereinzelt fanden sich im Reaktionsgut auch einzelne völlig wasserklare, farblose Tetraeder mit vollkommen ausgebildeten, regelmäßigen Flächen und Kantenlängen bis ca. 0,5 mm. Die Gitterkonstantenbestimmung ergab eine beträchtliche Abweichung von der Einwaage zu kleineren AgJ-Werten hin (ca. 8 Mol% AgJ nach der Vegard'schen Regel). Ein Kristall aus diesem Ansatz wurde von PENZKOFER (1974) zu Messungen der Umweganregung eingesetzt.

Bei höheren AgJ-Konzentrationen wurden die besten Ergebnisse bei längeren Reaktionszeiten (7 Tage) und Temperaturen von 110 - 200°C bei Drücken von 1500 - 2500 Atm erreicht, als günstigstes Lösungsmittel erwies sich 2m HJ. Auch in diesem Konzentrationsbereich blieben Einzelkristalle die Ausnahme. Z.T. bildeten sich Aggregate in Oktaeder- oder Tetraederform, wobei nur die Begrenzungsflächen {111} ausgebildet wurden, während das Innere hohl blieb. Bei steigendem AgJ-Gehalt wurde die Neigung zum Plättchen-Wachstum ausgeprägter. Vereinzelt bildeten sich verzerrte Tetraeder oder Tetraederstümpfe, z.T. auch Oktaeder. Bei Oktaedern war eine Fläche glatt, die äquivalente Gegenfläche (z.B. {111} und $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$) matt. Gelegentlich zeigte sich auch dendritisches Wachstum, wobei die Dendriten aus kleinen Tetraedern bestanden.

In der Regel waren die Kristalle klar durchsichtig, seltener waren matte oder wie angeätzt aussehende Oberflächen. Flüssigkeitseinschlüsse traten nur selten auf. Die Farbe variierte von farblos weiß bis beige bei Cu-reichen Kristallen über schwach gelblich bis gelblich-grün mit steigendem Silbergehalt. Bei Verwendung von HJ als Lösungsmittel war die Gelbfärbung intensiver als bei Kristallen aus KJ-Lösungen.

3.42 Gitterkonstanten

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden einzelne Kristalle oder Kristallaggregate gepulvert. Auffällig ist dabei die Farbintensivierung. Von den Pulvern wurden Guinier-Aufnahmen in einer Kamera nach HOFMANN und JAGODZINSKI (1955) mit fokussierendem Quarzmonochromator angefertigt. Als Eichsubstanz diente Aluminium, verwendet wurde CuK_{α_1} -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$). Erste Hinweise auf die Qualität des Reaktionsgutes ergab die Prüfung der Linienschärfe. Bei schlechtem Material waren die Linien breit und diffus, oder es traten Doppellinien auf, ein Zeichen dafür, daß kein homogener Mischkristall vorlag.

Von geeigneten Proben wurden ca. 10 Linien mit einem Meßmikroskop mit Okularmikrometer eingemessen. Der Meßfehler wird auf $0,05 \text{ mm} \hat{=} 0,0125^\circ$ geschätzt. Nach

$$\Delta a/a = -\Delta\theta \cdot \text{ctg}\theta$$

ergibt sich für $\theta \sim 35^\circ$ ein $\Delta a = \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

Die Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmungen in Abhängigkeit von der Konzentration sind in Abb. 15 dargestellt. Die Vegard'sche Regel - die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Konzentration - ist sehr gut erfüllt. Der Bereich homogener Mischbarkeit der beiden kubischen γ -Phasen ist damit zumindest bis 95 Mol% AgJ nachgewiesen.

Die im Diagramm dargestellten Ergebnisse wurden, mit Ausnahme des Wertes für reines AgJ, alle mit 2m HJ als Lösungsmittel erzielt. Bei Verwendung von Lösungsmitteln höherer Molarität wurden zwar z.T. auch gute Kristalle hergestellt, es traten aber erhebliche Abweichungen der Gitterkonstanten vom Sollwert auf. Da nach den Ergebnissen von HINZE (1965) und den hier vorgestellten die Vegard'sche Regel wohl als gültig anzusehen

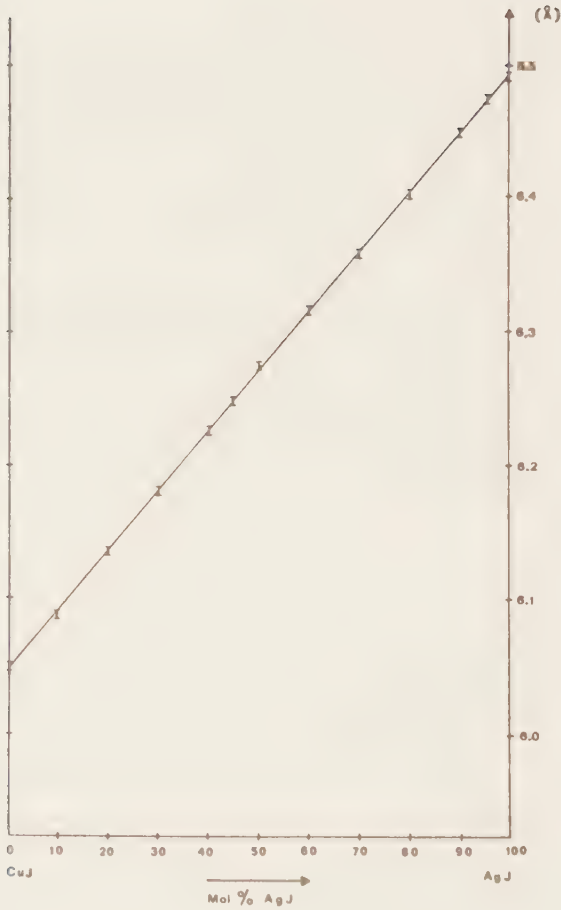


Abb. 15: Gitterkonstanten a_0 der γ -Mischkristalle (Ag,Cu)J als Funktion der Zusammensetzung

ist, muß in diesen Fällen eine Abweichung im Chemismus angenommen werden. Da die Abweichungen, die bis zu 15 Mol% betragen, immer in Richtung höherer CuJ-Gehalte liegen, können sie mit der unterschiedlichen Löslichkeit der Reinsubstanzen erklärt werden.

D. MESSUNGEN AN EINKRISTALLEN UND PULVERN

1.1 Bisherige Arbeiten zum Verhalten von AgJ und CuJ bei hohem Druck

Für die Bezeichnung von Hochdruckmodifikationen gibt es im internationalen Schrifttum keine einheitliche Regelung. In dieser Arbeit wird die Nomenklatur von NEUHAUS und HINZE (1966) benutzt. Sie bezeichnen die Hochdruckmodifikationen des AgJ mit H_i , die des CuJ mit h_j , wobei die Indices die Reihenfolge der Modifikationen mit zunehmendem Druck angeben.

1.11 Silberjodid

Das α -AgJ (Hochtemperaturmodifikation) besitzt ein geringeres spezifisches Volumen als die beiden Normaldruckmodifikationen. Es war daher zu erwarten, daß die Umwandlungstemperatur bei Druckerhöhung abnimmt. Bei Untersuchungen dieser Frage fanden MALLARD und LeCHATELIER (1883) bei 20°C und 2475 kg cm⁻² einen Phasenübergang, bei dem die auftretende Volumendiskontinuität jedoch erheblich größer war als erwartet. TAMMANN (1911) wies nach, daß es sich dabei um einen Übergang zu einer bisher unbekannten Phase handelte. Er stellte ferner fest, daß sich AgJ zwischen 3 und 3,6 kbar wie ein Zweistoffsystem verhalte. BRIDGMAN (1915) bestätigte die Umwandlung bei ca. 3 kbar und maß einen Volumensprung von 16 %. Die Aufklärung der Struktur der neuen Phase - die erste Strukturbestimmung bei hohem Druck mit Röntgenverfahren - gelang JACOBS (1938). Aus den Auslöschungen schloß er auf einen Steinsalztyp. Dieses Ergebnis wurde von PIERMARINI und WEIR (1962) bestätigt.

Bei polarisationsoptischen Messungen fand VAN VALKENBURG (1964), später auch DUECKER und LIPPINCOTT (1964) und BASSETT und TAKAHASHI (1965), eine neue Modifikation zwischen 3 und 4 kbar. Volumenmessungen von NEUHAUS und HINZE (1966) und HINZE (1969)

ergaben einen Volumensprung von 4,6 % beim Übergang $\gamma \rightarrow H_1$ und von 12,5 % beim Übergang $H_1 \rightarrow H_2$. Leitfähigkeitsmessungen im Bereich dieser Umwandlungen wurden von NEUHAUS und HINZE, DUECKER und LIPPINCOTT und TAKAHASHI, KUWABARA und YAMAMOTO (1969) durchgeführt.

Die von DAVIS und ADAMS (1964b), BASSETT und TAKAHASHI (1965), NEUHAUS und HINZE (1965), MOORE und KASPER (1968) und HINZE (1969) mitgeteilten Ergebnisse von Röntgenpulveraufnahmen der H_1 -Phase ergeben kein einheitliches Bild.

DAVIS und ADAMS geben hexagonale, tetragonale und rhombische Indizierung an, alle drei mit ungefähr gleichem Fit. Alle drei vorgeschlagenen Aufstellungen führen zu hohen Dichten.

MOORE und KASPER indizieren tetragonal und schlagen eine statische Struktur mit zwei Molekülen pro Zelle vor, die formal der PbO-Struktur gleicht. Die röntgenographisch ermittelte Dichte entspricht den Meßergebnissen.

HINZE indiziert ebenfalls tetragonal, allerdings mit einer 16mal größeren Zelle als MOORE und KASPER. Er gibt eine Wechselschichtstruktur an, in der die Ag^+ -Ionen abwechselnd tetraedrisch und oktaedrisch koordiniert sind. BASSETT und TAKAHASHI machen keinen eigenen Indizierungsvorschlag.

Oberhalb 100 kbar fanden SLYKHOUSE und DRICKAMER (1958), RIGGLEMAN und DRICKAMER (1963) und BASSETT und TAKAHASHI (1965) eine weitere Modifikation, für die noch kein Strukturvorschlag gemacht wurde. Nach polarisationsoptischen Messungen sind H_1 und H_2 doppelbrechend. Für die Reihenfolge der Druckmodifikationen des AgJ ergibt sich folgendes Bild:



1.12 Kupferjodid

Bei Kupferjodid entdeckte BRIDGMAN (1937) bei ca. 15 kbar eine Umwandlung mit einem Volumensprung von 3,6 %. Bei 41 und 80 kbar stellten EDWARDS und DRICKAMER (1961) durch Beobachtung der Verschiebung der Absorptionskante weitere Umwandlungen fest. Polarisationsoptische Messungen von VAN VALKENBURG (1964) ergaben noch Umwandlungen bei 4 und 5 kbar. Diese Umwandlungen wurden durch Leitfähigkeits- und polarisationsoptische Messungen von NEUHAUS und HINZE (1966) bestätigt. Durch Volumenmessungen waren sie nicht erfaßbar. Strukturvorschläge wurden bisher für keine der Druckmodifikationen gemacht. Lediglich für die isotrope h_2 -Phase, die zwischen 4 und 6 kbar auftritt, gibt HINZE eine kubische Indizierung an. Für die Reihenfolge der Druckmodifikationen ergibt sich folgendes Bild:



1.13 (Ag,Cu)J-Mischkristalle

Messungen zum Druck-Zustandsverhalten wurden von NEUHAUS und HINZE und von HINZE durchgeführt. Während bei Normaldruck vollständige Mischbarkeit der γ -Phasen vorliegt (vgl. auch NÖLTING (1964)), zeigt sich, daß außerhalb des Zustandsfeldes der γ -Phasen nur schlechte Mischbarkeit existiert. Dieses Ergebnis überrascht, wenn man an die chemische Homologie der Reinsubstanzen denkt. Jedoch zeigt schon das Auftreten verschiedener Druckmodifikationen der Reinsubstanzen, daß bei höherem Druck die Analogie nicht mehr gilt. Das aus Volumen- und Leitfähigkeitsmessungen gewonnene Zustandsdiagramm für Raumtemperatur im Bereich bis zu 20 kbar zeigt Abb. 16. Polarisationsoptische und röntgenographische Messungen befinden sich damit im Einklang.

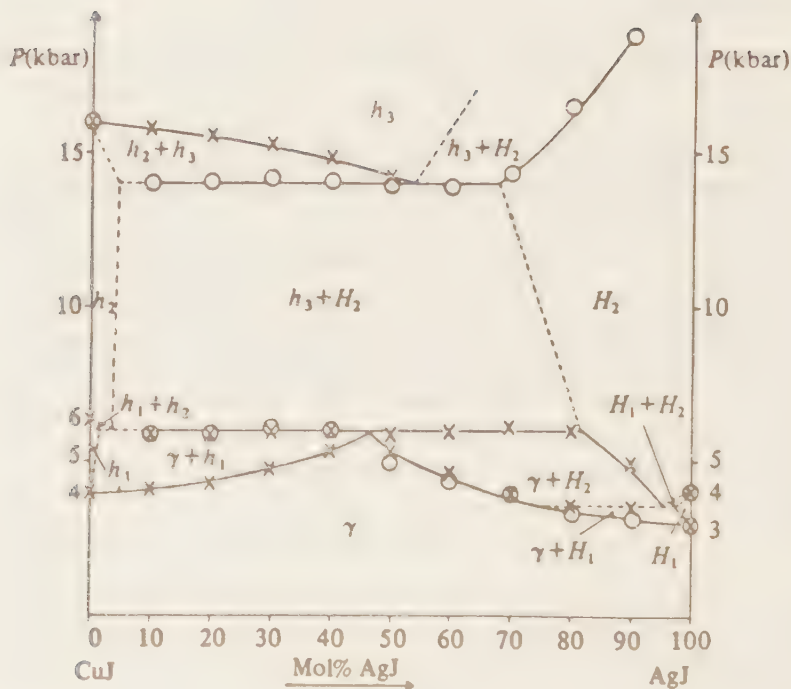


Abb. 16: P - c-Diagramm des Zweistoffsystems AgJ-CuJ bei Raumtemperatur (aus HINZE (1969)).

o - volumetrische, x - Leitfähigkeitsmeßpunkte

H_1 - Hochdruckphasen von AgJ

h_j - Hochdruckphasen von CuJ

2.1 Meßstrategie

Für den sinnvollen Einsatz der Röntgenkamera ergaben sich aus dem Zustandsdiagramm von HINZE folgende Überlegungen:

Bei den Reinsubstanzen liegen die Phasen h_1 , h_2 , H_1 und H_2 im zugänglichen Druckbereich. Davon kann nur H_2 mit NaCl-Struktur als strukturell gesichert angesehen werden. Die Hochdruckphasen h_1 und h_2 des CuJ sind - mit Ausnahme der Eigenschaften von h_2 , optisch isotrop zu sein - von der Struktur her völlig unbekannt, bei H_1 liegen voneinander stark abweichende Modelle vor. Pulveraufnahmen, die im Gegensatz zu denen in Stempelkammern frei von Textureffekten sein sollten und Einkristallaufnahmen boten die Möglichkeit zur Klärung der Gittermetrik und Struktur der noch unbekannten Phasen beizutragen.

Die Möglichkeit hydrostatischen Druck mit einer Genauigkeit herzustellen, die mindestens um eine Größenordnung höher ist als die der Stempelapparaturen der bisherigen Bearbeiter, erlaubt es, Phasengrenzen genauer festzulegen. Diese Genauigkeit bietet auch die Möglichkeit, Untersuchungen an Phasen, die nur einen sehr schmalen Stabilitätsbereich haben, frei von Beimengungen anderer Modifikationen durchzuführen. Ferner kann nachgeprüft werden, ob einige der Umwandlungen tatsächlich nur druckabhängig sind oder in Wirklichkeit durch Scherkräfte aktiviert werden.

Das Verhalten der Einkristallreflexe bei der Umwandlung könnte Aussagen über den Mechanismus zulassen. Vorausgegangene Messungen an RbBr (unpubliziert) hatten gezeigt, daß diese Umwandlung, die in "piston-cylinder"-Apparaturen bei $4,2 \pm 0,2$ kbar bei 20°C (PISTORIUS (1965)) praktisch ungehemmt abläuft, unter Gasdruck doch einer erheblichen Aktivierungsenergie bedarf. Hier fand die Umwandlung erst bei 4,9 kbar statt, wobei eine deutliche Zeitabhängigkeit festzustellen war. Die Kristalle zerfielen bei der Umwandlung in ein Pulver, zu erkennen daran, daß die Einkristallreflexe verschwanden und an ihre Stelle Pulverringe traten, die Textureffekte zeigten. Aus der Zeitabhängigkeit der Reaktion wird hier auf einen Mechanismus

geschlossen, bei dem in erster Linie Keimbildung und Diffusion - nicht Umklappvorgänge des Gitters - die Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmen.

Bei den Hochdruckmodifikationen des AgJ und CuJ war die Frage von Interesse, ob der Kristall bei der Umwandlung in ein feines Pulver zerfällt, oder ob größere einkristalline Bereiche erhalten bleiben. Insbesondere beim AgJ sollte die Rolle untersucht werden, die die nur in einem kleinen Druck- und Temperaturbereich auftretende Phase H_1 beim Übergang von der Blende- bzw. Wurtzitstruktur zur Steinsalzstruktur spielt.

Im Gebiet der Mischreihe sollte es möglich sein, durch geeignete Wahl von Druck und Zusammensetzung in die Zweiphasengebiete $\gamma+H_1$, $\gamma+H_2$, $\gamma+h_1$ und in das Gebiet oberhalb der Eutektikalen $h_2 + H_2$ zu gelangen. Die Entmischungen in diesen Gebieten sind mit Phasenumwandlungen gekoppelt, wobei im Feld $\gamma+H_2$ beide Strukturen bekannt sind. Falls bei der Festkörperreaktion größere einkristalline Bereiche erhalten bleiben, müßten Reflexaufspaltungen und - in Abhängigkeit vom Druck - Reflexverschiebungen beobachtet werden. Dabei war auch zu klären, ob sich das Zweistoffdiagramm in dieser Form auch bei hydrostatischem Druck ergibt, oder ob einige Reaktionen erst durch Scherkräfte aktiviert werden, was natürlich zu einem anderen Mischungsverhalten führen würde.

2.2 Durchführung der Experimente

Kristalle für die Hochdruckuntersuchungen wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

Den geometrischen Bedingungen der Kamera entsprechen am besten plättchenförmige Kristalle. Diese Forderung bot keine Schwierigkeiten, da die meisten Kristalle plättchenförmigen Habitus nach (111) bzw. (0001) aufwiesen. Die optimale Dicke erhält

man aus den linearen Absorptionskoeffizienten zu 1/0. Mit den Werten:

$$\mu_{\text{AgJ}} = 118,8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{\text{CuJ}} = 165,8 \text{ cm}^{-1}$$

erhält man die optimalen Dicken zu $t_{\text{AgJ}} = 0,08 \text{ mm}$ und $t_{\text{CuJ}} = 0,06 \text{ mm}$. Daher wurde darauf geachtet, möglichst Kristalle auszuwählen, deren Dicke diesen Werten nahe kam. Um die Streuung vom filmseitigen Borcarbidfenster möglichst gering zu halten, sollte der Primärstrahl vom Kristall weitgehend abgedeckt werden. Da der Primärstrahl wegen der Vertikal- und Horizontaldivergenz ohne deutlichen Intensitätsverlust nicht beliebig abgeblendet werden kann, andererseits große Kristalle oft nicht die erforderliche Qualität aufwiesen, war diese Forderung nicht immer zu erfüllen.

Von den Abmessungen her geeignete Kristalle wurden zunächst unter dem Mikroskop auf Inhomogenitäten, dann mit Laue-, Schwenk- und Weissenbergaufnahmen auf Güte und Orientierung untersucht. Kristalle, die diese Prüfung überstanden, wurden vorsichtig in einen mit Tesafilm bespannten Ring aus Kupfer-Beryllium-Bronze eingeklebt. Dieser Ring mit einer Dicke von 0,2 mm, der als Kristallhalterung dient, schützt als "Distanzhalter" gleichzeitig die Kristalle beim Verschließen des Autoklaven vor Beschädigungen durch die Fenster.

Der Ring mit dem Kristall wird dann in eine Metallscheibe eingepaßt, die wiederum in einen Plexiglasbehälter eingesetzt werden kann. Dieser Behälter dient als "Autoklavensimulator", er paßt genau auf die Auflage des Goniometerkopfs. Dabei nimmt der Kristall die gleiche Stellung relativ zur Apparatur, wie später im Autoklaven ein. Auf diese Art kann der Kristall vor dem Einbau in den Autoklaven vororientiert werden. Der orien-

tierte Kristall wird dann, zunächst noch ohne Verschlußbolzen, aber mit den Fenstern in den Autoklaven eingesetzt. So kann die Orientierung noch einmal überprüft und notfalls korrigiert werden. Anschließend werden die Dichtungen und die Verschlüsse eingebaut, die Justierung erneut überprüft und danach eine Kontrollaufnahme bei Normaldruck angefertigt.

Der Versuchsdruck wird, um Schockeffekte zu vermeiden, durch langsames Pumpen eingestellt. Die Belichtungszeiten bei Druckaufnahmen betragen 2 - 48 h. Daraus ergeben sich bei stufenweiser Druckerhöhung und -erniedrigung Versuchszeiten von 3 - 20 Tagen pro Kristall.

Nach Druckentlastung wird erneut eine Kontrollaufnahme bei Normaldruck angefertigt. Aus den beiden Aufnahmen bei Normaldruck können die Abstände überprüft werden. Anschließend wird der Autoklav demontiert und der Kristall gegebenenfalls vom Tesafilm abgelöst, damit er optisch und röntgenographisch nachuntersucht werden kann.

Da bei Pulveraufnahmen keine Justierprobleme auftreten, ist die Versuchsvorbereitung wesentlich einfacher. Das Pulver wird auf den Tesafilm aufgetragen, dann wird zunächst ebenfalls eine Aufnahme im Plexiglas-Simulator angefertigt, damit anschließend die Linien der Substanz eindeutig von denen des Borcarbids unterschieden werden können. Danach kann der Ring eingebaut werden und der Versuch ablaufen. Die Belichtungszeiten für Pulveraufnahmen betragen 8 - 50 h.

3.1 Messungen an Kupferjodid

CuJ, das im Gegensatz zu AgJ bei Normalbedingungen nur in der γ -Modifikation mit Zinkblendestruktur auftritt, geht, nach den polarisationsoptischen Beobachtungen von VAN VALKENBURG und

von HINZE, bei 4 kbar in die doppelbrechende h_1 -Phase, zwischen 5 und 6 kbar in die isotrope h_2 -Phase über. Beide Transformationspunkte wurden von HINZE auch durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt, jedoch zeigt das von HINZE abgebildete Leitfähigkeits-Diagramm nur ganz geringe Effekte, so daß eine grundsätzliche Änderung des Leitfähigkeitsverhaltens, wie sie beim AgJ auftritt, hier auszuschließen ist. Auch die Messungen von EDWARDS und DRICKAMER (1961) zur Verschiebung der Absorptionskanten ergaben in diesem Bereich keine Diskontinuität. Beide Umwandlungen verlaufen ohne meßbaren Volumeneffekt, erst der Phasenübergang bei 16 kbar zur h_3 -Phase erfolgt mit einem Volumensprung von 3,8 %. HINZE gibt für h_1 und h_2 auch durch Pulver-Messungen gewonnene d-Werte an, die in Tabelle 5 wiedergegeben werden. Zum Vergleich werden die Werte für γ -CuJ, die der ASTM-Kartei entnommen wurden, zusätzlich mit aufgeführt.

Eigene Messungen an Pulvern und Einkristallen ergaben weder im Bereich zwischen 4 und 6, noch zwischen 6 und 8,5 kbar irgendeine Änderung gegenüber der Zinkblendestruktur. Bei Betrachtung der Tabelle 4 mit den Ergebnissen von HINZE ist offensichtlich, daß, falls eine Umwandlung stattgefunden hätte, diese nicht zu übersehen wäre. Lage und Intensität der Linien von h_1 und h_2 weisen keinen so engen Bezug zur γ -Phase auf, daß sie mit Linien dieser Modifikation koinzidieren könnten.

Offensichtlich treten beide Phasenumwandlungen, die ja ohne Volumeneffekt ablaufen, nur bei uniaxialem Druck auf, während bei hydrostratischem Druck die γ -Modifikation bei 16 kbar direkt in die h_3 -Phase übergeht.

3.2 Messungen an Silberjodid

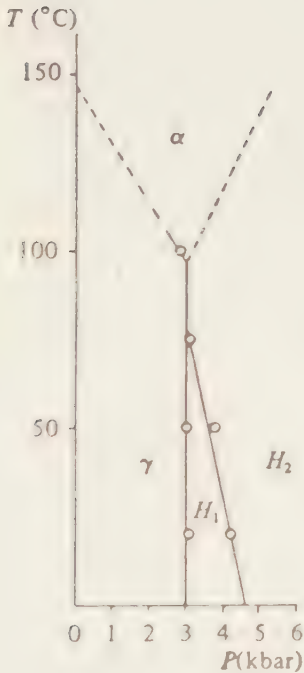
Silberjodid macht im zugänglichen Druckbereich zwei Phasenumwandlungen durch, bei ca. 3 kbar in die H_1 -Phase, bei ca.

Tabelle 4: D-Werte und relative Intensitäten von γ -CuJ
(ASTM) und h_1 - und h_2 -CuJ (nach HINZE (1969)).

γ -CuJ		h_1 -CuJ		h_2 -CuJ	
d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀
3,49	100	3,25	70	5,70	10
3,03	12	3,14	60	3,30	100
2,139	55	2,79	65	2,85	90
1,824	30	2,64	100	2,55	50
1,747	6	2,52	25	2,018	80
		2,00	30	1,718	20
		1,912	40		
		1,829	30		
		1,718	10		

2 kbar in die β_2 -Phase mit Steinkohlensäure (JONES 1968)). Das Zustanddiagramm nach HINZE (1969) zeigt Abb. 17. Bei dem schmalen Temperaturbereich von H_2 -Gas ist die Festlegung von Phasengrenzen mit Stempel-Apparaturen, deren Druckmessgenauigkeit i.A. mit ca. $\pm 0,5$ kbar angegeben wird, nicht ganz einfach. Der Druckgradient, der in Stempelapparaturen herrscht, macht es schwierig, reine Phasen herzustellen. Messungen unter niedrig hydrostatischem Druckbedingungen wurden bisher nicht durchgeführt. Am nächsten an hydrostatische Verhältnisse kamen wahrscheinlich JAVIS und WARD (1964b) bei ihren Röntgenographischen Untersuchungen, bei denen die Substanz in einem Saphirzylinder untergebracht war. Sie haben in günstigsten Fall eine Umwandlung von 75 % der Substanz erreicht, so daß immer mindestens eine, häufig zwei benachbarte Phasen vor-

Abb. 17: P - T-Diagramm von
Silberjodid
(aus HINZE (1969)).



handen waren. Bei polarisationsoptischen Messungen (VAN VALKENBURG (1964), DUECKER und LIPPINCOTT (1964), BASSETT und TAKAHASHI (1965), NEUHAUS und HINZE (1966), SCHOCK und KATZ (1967), HINZE (1969)) wurde beobachtet, daß sich, bei einem Gesamtdruck von ca. 4-5 kbar, zunächst ein opakes Feld ausbildet, aus dem dann die H_1 -Phase als doppelbrechender Ring auskristallisiert. Der Übergang $H_1 \rightarrow H_2$ ist von einem steilen Leitfähigkeitsanstieg begleitet (DUECKER und LIPPINCOTT, HINZE), Hinze führt daher in diesem Bereich einen Übergangszustand X ein. Die Umwandlungen $\gamma \rightarrow H_1$ und $H_1 \rightarrow H_2$ gelten allgemein als reversibel und ungehemmt.

Da alle bisherigen Messungen an Pulvern durchgeführt wurden, hierbei aber wegen der nicht gesicherten Phasenreinheit Überlagerungseffekte nicht auszuschließen sind, sollten Einkristallaufnahmen zur Klärung der Umwandlung beitragen. Die Pulverlinien des H_2 -AgJ wurden bisher rhombisch, hexagonal (DAVIS und ADAMS) und tetragonal (DAVIS und ADAMS, MOORE und KASPER, JENSEN), jeweils mit verschiedenen Gitterkonstanten indiziert. Auch hier bieten Einkristallaufnahmen eindeutigere Indizierungsunterlagen. Da aus geometrischen und apparativen Gründen der zugängliche Ausschnitt aus dem reziproken Gitter bei Einkristallaufnahmen begrenzt ist (vgl. auch Abb. 27), sollten parallel dazu auch Pulveraufnahmen angefertigt werden.

Die gegenüber Stempel-Apparaturen genauere Druckeinstellung und -messung erlaubt es, in kleinen Schritten um die Umwandlungspunkte herum zu messen und damit das Transformationsverhalten genauer zu beobachten.

3.21 Phasengrenzen

Bei Messungen an Einkristallen ergaben sich zunächst phänomenologisch folgende Ergebnisse: wenn man von einem β -Einkristall (Abb. 16) ausgeht, so sollte nach WURLEY (1963a) "berücksichtigend Druck" gesehen, um die Umwandlung in γ -AgJ zu erreichen,

bei Überschreiten der Phasengrenze γ/H_2 beobachtet man ein charakteristisches Verhalten der röntgenen (2θ)-Reflexe (Abb. 16 und 17), wonach es kommt lediglich zu einer Verschiebung der Reflexe, wobei die Reflexe scharf bleiben und ein Reflexpaar nur um einen kleinen, das andere um einen etwas größeren Betrag verschoben wird, oder die Reflexe spalten auf. Dabei entspricht die Lage des inneren Reflexes dem geringeren, die des äußeren dem größeren Verschiebungsbetrag.



Abb. 18: Schwenkaufnahme von β -AgJ in der HD-Kammer bei Normaldruck. 16h, RhK_{α} , $\times 15^{\circ}$

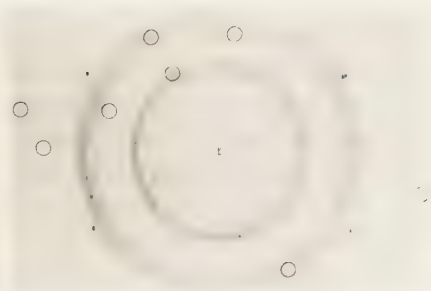


Abb. 19: Aufnahme von H_1 -AgJ bei 3,23 kbar. Umwandlung ein-kristallin, neue Reflexe eingekreist, 48h.



Abb. 20: H_1 -AgJ bei 3,2 kbar, Umwandlung mit mehreren Orientierungen, 24h.



Abb. 21: $\text{H}_1 + \text{H}_2$ -AgJ (Übergangszustand "X") bei 3,7 kbar, 48h.

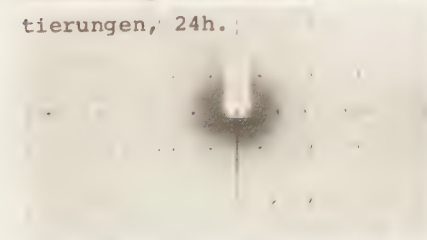


Abb. 22: Schwenkaufnahme eines Kristalls, der bis zu H_1 umgewandelt wurde. $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\times 180^{\circ}$, 8h.



Abb. 23: Schwenkaufnahme eines Kristalls, der bis zu H_2 umgewandelt wurde. $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\times 180^{\circ}$, 8h.

Im Falle der Aufspaltung (Abb. 20) werden die Reflexe merklich diffuser. Zusätzlich treten neue Reflexe auf, deren Intensität geringer ist als die der {220}. Bei weiterer Druckerhöhung werden oberhalb von 3,5 kbar die bisher noch scharfen {220}-Reflexe diffuser, dazu kommen bei einem Glanzwinkel, der dem der {220}-Reflexe der H_2 -Phase entspricht, neue, sehr diffuse Reflexe dazu (Abb. 21). Bei weiterer Druckerhöhung nimmt deren Intensität auf Kosten der anderen Reflexe zu bis bei 3,9 kbar nur noch die der H_2 -Phase vorhanden sind.

Bei Druckerniedrigung blieb im ganzen Bereich zwischen 3,9 und 3 kbar die H_2 -Phase erhalten. Erst zwischen 2,7 und 2,5 kbar erfolgt dann die Rückumwandlung direkt in γ -AgJ.

Messungen an Pulvern ergeben das gleiche Bild (vgl. Abb. 24). Vor allem zeigte sich auch hier im Bereich über 3,5 kbar, daß Linien von H_1 - und H_2 -AgJ nebeneinander auftreten, wobei das Intensitätsverhältnis untereinander sehr stark druckabhängig war. Auch bei Pulvern gelang es in keinem untersuchten Fall eine Rückumwandlung $H_2 \rightarrow H_1$ festzustellen.

Bei gesonderten Messungen sollte überprüft werden, ob tatsächlich bereits geringer Druck ausreicht, um β in γ -AgJ umzuwandeln, wie allgemein in der Literatur angenommen wird (BURLEY (1963a), HINZE und NEUHAUS (1966), DUECKER und LIPPINCOTT (1965) u.a.). Bereits BASSETT und TAKAHASHI war aufgefallen, daß sich bei Druckversuchen mit einer Diamantstempelapparatur nadelförmige Kristalle von β -AgJ bis zur Umwandlung in H_1 stabilisieren ließen, sofern durch seitliche Abstützung dafür gesorgt wurde, daß kein Material extrudierte. Eigene Messungen führten zu dem Ergebnis, daß sich β -AgJ unter hydrostatischem Druck erst bei 3,5 kbar umwandelt, und zwar dann gleich in ein Gemisch von H_1 und H_2 . Dieses Verhalten wurde sowohl an β -AgJ-Pulver festgestellt, das unter-

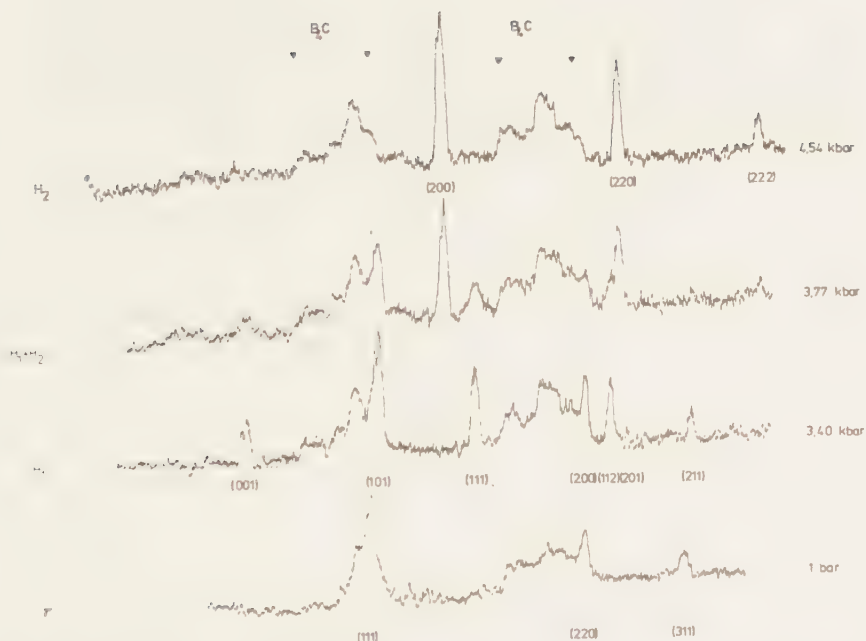


Abb. 24: Photometerkurven von Pulveraufnahmen von Silberjodid bei verschiedenen Drücken. Am linken Bildrand sind die Phasen, am rechten die Versuchsdrücke angegeben, unter den Kurven die Indizierung.

halb von 3,5 kbar noch eindeutig die Linien der Wurtzitstruktur aufweist, darüber dann die von H_1 und H_2 , als auch an einem Einkristall, bei dem sehr langsam hochgepumpt wurde. Hier ergaben Aufnahmen bei 0,52; 1,04; 1,52; 2,04; 2,51; 2,95; 3,02; 3,11; 3,22; 3,32 und 3,43 noch eindeutig Wurtzitstruktur,

Tabelle 5: Vergleich der d-Wert-Messungen von H_2 -AgJ der bisherigen Bearbeiter mit eigenen Messungen und mit den d-Werten der Phasen β , γ , H_2 .

Koinzidenzmöglichkeiten			DAVIS u.	HINZE	MOORE u.	e.M.
β	γ	H_2	ADAMS		KASPER	
			6,04	6,05	5,98	5,94
3,98			3,97	4,12		
3,75	3,75			3,71		
			3,66	3,68	3,68	3,61
3,51				3,47		
		3,034		3,05	3,06	
2,731			2,86	2,86	2,852	2,830
			2,50		2,496	2,484
2,296	2,296		2,30	2,30	2,289	2,277
			2,19	2,20	2,193	2,179
		2,145			2,154	2,124
1,989			1,995		1,994	1,993
1,959	1,959		1,949	1,942	1,949	1,924
			1,829	1,816	1,827	1,829
1,757		1,752				
				1,662	1,686	1,690
	1,623		1,624	1,613	1,618	1,605
1,557				1,574		
1,503	1,490	1,517	1,503	1,492	1,498	1,489
1,474				1,470		
1,405			1,409	1,398	1,411	1,406
		1,357	1,380	1,368		
			1,304		1,304	1,305
			1,258			
1,250	1,250	1,239	1,246	1,244		

Während die Übereinstimmung mit den Werten von MOORE und KASPER (1968) als gut im Rahmen der Meßgenauigkeit bezeichnet werden kann, fallen gegenüber DAVIS und ADAMS (1964b) und HINZE (1969) Abweichungen im vorderen Glanzwinkelbereich auf. MOORE und KASPER deuten die von DAVIS und ADAMS bei $3,97 \text{ \AA}$ beobachtete Linie entweder als β -Reflex von $d = 3,68$ oder als (100)-Reflex von nicht umgewandeltem β -AgJ. Letztere Möglichkeit ist nach eigenen Beobachtungen, bei denen β -AgJ bis 3,5 kbar noch auftrat, die wahrscheinlichere.

Die Indizierung der Reflexe wurde zunächst bei den Einkristallaufnahmen versucht, da hier die geometrische Anordnung der Reflexe besseren Aufschluß über die Gittersymmetrie ergibt als eine der konventionellen Methoden zur Indizierung von Pulveraufnahmen (z.B. HULL'sche Kurven).

Von 13 untersuchten Einkristallen verlief bei sechsen die Umwandlung so, daß nur eine Reflexverschiebung auftrat (vgl. Abb. 19), bei sieben wurde eine Reflexaufspaltung (vgl. Abb. 20) beobachtet. Für die Indizierung wurden zunächst nur die Aufnahmen verwendet, bei denen nur eine Verschiebung auftrat, da hier von der Annahme ausgegangen werden konnte, daß die Umwandlung einkristallin ablief und nur eine Orientierung auftrat. Mehrdeutigkeit, wie sie im Fall der Aufspaltung auf Grund von Zwillingsbildung angenommen wurde, konnte also ausgeschlossen werden.

Beobachtete man das Verhalten der sechs $\{220\}$ -Reflexe (kubisch indiziert) die in der reziproken (111) -Ebene liegen, nämlich $(2\bar{2}0)$, $(0\bar{2}2)$, $(\bar{2}02)$, $(\bar{2}20)$, $(02\bar{2})$ und $(20\bar{2})$, so ergab sich bei der Umwandlung folgendes Bild: Zwei Reflexe wurden nur um einen geringen Betrag verschoben, entweder a) $(\bar{2}02)$ und $(20\bar{2})$ oder b) $(0\bar{2}2)$ und $(02\bar{2})$. Im Fall a) trat bei $(0\bar{2}2)$, $(02\bar{2})$, $(\bar{2}20)$ und $(2\bar{2}0)$ im Fall b) bei $(\bar{2}02)$, $(20\bar{2})$, $(\bar{2}20)$ und $(2\bar{2}0)$ eine

größere Verschiebung, nicht ganz bis zur Lage der jeweiligen H_2 -Reflexe auf. Daraus kann im Fall a) auf eine Verkürzung der kubischen b-Achse, im Fall b) auf eine Verkürzung der a-Achse geschlossen werden bei gleichzeitiger annähernder Beibehaltung der beiden anderen Achsen. Dies führt in beiden Fällen zu einer Tetragonalisierung der Zelle mit

$$\text{im Falle a): } c_T \sim b_{H_2}, \quad a_T = b_T \sim a_Y$$

$$\text{im Falle b): } c_T \sim a_{H_2}, \quad a_T = b_T \sim a_Y$$

Die dritte, grundsätzlich mögliche, Orientierung wurde auf Grund der Aufnahmebedingungen nicht beobachtet.

Mit dieser Annahme lassen sich alle bei den "einkristallin" umgewandelten Kristallen auftretenden Reflexe indizieren. Eine Überprüfung der Indices der insgesamt 22 verschiedenen Reflexe führt zu der Auslöschungsregel

$$h, k, l \quad \text{nur mit } h + k = 2n$$

Diese Auslöschungsregel führt zu einem tetragonal basisflächenzentrierten Gitter. Da ein solches Gitter üblicherweise primitiv aufgestellt wird (vgl. Abb. 25), läßt sich die Zelle noch einmal halbieren. Es gilt dann:

$$a_p = 1/2 \cdot \sqrt{2} \cdot a_{12}, \quad c_p = c_{12}$$

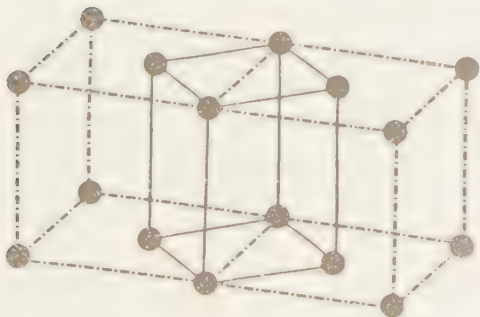


Abb. 25: Primitive Aufstellung einer tetragonal basisflächenzentrierten Zelle

Mit dieser Gittermetrik, die der von MOORE und KASPER gewählten entspricht, lassen sich die insgesamt 15 symmetrisch unabhängigen Einkristall- und Pulverreflexe alle indizieren.

Formal gilt:

$$a_p = 1/2 \cdot \sqrt{2} a_Y = 4,593 \text{ \AA}$$

$$c_p = a_{H_2} = 6,07 \text{ \AA}$$

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Programm PIROM (Werner (1969)) führt zu den Werten:

$$a = 4,566 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$c = 5,973 \pm 0,025 \text{ \AA}$$

in guter Übereinstimmung mit den Werten $a = 4,58 \text{ \AA}$, $c = 6,00 \text{ \AA}$ von MOORE und KASPER. Eine Gegenüberstellung von gemessenen und errechneten d-Werten zeigt Tabelle 6.

Die Dichte beträgt bei zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle nach

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{V} = 6,25 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$$

mit Molekulargewicht $M = 234,74 \text{ g Mol}^{-1}$

Loschmidt'sche Zahl $L = 6,024 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$

$$V = 124,5 \text{ \AA}^3$$

Sie ist damit etwas höher als die von NEUHAUS und HINZE volumetrisch bestimmte Dichte von $6,0 \text{ g cm}^{-3}$ und liegt etwa in der Mitte zwischen der von γ -AqJ ($5,69 \text{ g cm}^{-3}$) und der von H_2 -AqJ ($6,98 \text{ g cm}^{-3}$). Danach beträgt der Volumensprung bei der Umwandlung $\gamma \rightarrow H_1$ 9%, bei der Umwandlung $H_1 \rightarrow H_2$ 10,5%.

Tabelle 6: Gemessene und errechnete d-Werte von H_1 -AgJ

hkl	d_o [Å]	d_c [Å]
001	5,94	5,97
101	3,61	3,63
111	2,830	2,840
102	2,484	2,499
200	2,277	2,283
112	2,179	2,192
201	2,124	2,133
003	1,993	1,991
211	1,924	1,932
103		1,825
202	1,829	1,814
113		1,695
212	1,690	1,686
220	1,605	1,614
203		1,500
004	1,489	1,493
311	1,406	1,403
312	1,305	1,300

Für die vorgeschlagene Tetragonalisierung der Zelle sprechen noch weitere Argumente. Bei der Umwandlung ergibt sich zwischen der kubischen $[1\bar{1}0]$ -Richtung, die bei den meisten Experimenten als Drehachse gewählt wurde und der neuen $[11\bar{1}]$ -Richtung (Fall b, tetragonal primitiv) aufgrund der Verkürzung der kubischen a- (tetragonalen c-) Achse ein Winkel von $2,3^\circ$. Auf der Schwenkaufnahme ist das daran zu erkennen, daß der kubische $(20\bar{2})$ (tetragonal $(1\bar{1}2)$) und $(02\bar{2})$ (tetragonal (200)) nicht mehr in gleicher Höhe liegen. Justiert man um $2,3^\circ$ nach,

was mit Hilfe des in Kapitel B 3.1 beschriebenen Goniometerkopfes leicht möglich ist, dann liegen beide wieder auf gleicher Höhe und die Zwischengitterreflexe auf Schichtlinien.

Falls die Umwandlung nicht einkristallin erfolgt, nach dieser Deutung also zwei Orientierungen vorliegen, wird bei der Reflexaufspaltung ebenfalls der der Tetragonalisierung entsprechende Winkel beobachtet. Bei der weiteren Umwandlung zu H_2 werden die H_2 -Reflexe diffus und zwar ist die Intensität über ein Winkelsegment eines Pulverrings verschmiert. Dieser Winkel entspricht ebenfalls dem doppelten Tetragonalisierungswinkel von $5,5^\circ$.

Für eine 16-mal größere Zelle mit

$$a = 15,02 \text{ \AA} \sim 2 \cdot a_\gamma = 12,99 \text{ \AA}$$

$$c = 12,10 \text{ \AA} \sim 2 \cdot a_{H_2} = 12,14 \text{ \AA}$$

wie sie von HINZE (1969) vorgeschlagen wird ergab sich aufgrund der Einkristall- und Pulvermessungen keine zwingende Notwendigkeit. Auch ist die von HINZE vorgeschlagene Indizierung sicher nicht in allen Punkten aufrecht zu erhalten, z.B. müßte der Reflex bei $d = 2,19 \text{ \AA}$ nach den Einkristallmessungen bei der von HINZE gewählten Metrik mit (404) und nicht mit (531) indiziert werden. Außerdem kann, ebenfalls nach den Beobachtungen an Einkristallen, die tetragonale a-Gitterkonstante nicht größer sein als die entsprechende a-Gitterkonstante der Ausgangssubstanz, da auch der (220)-Reflex (tetr. basisflächenzentriert, bei HINZE $\hat{=}$ (440)) eindeutig, wenn auch um einen geringen Betrag, nach größerem und nicht nach kleinerem Glanzwinkel verschoben wurde.

Eine Bestimmung der Struktur der H_1 -Phase im klassischen Sinne leidet unter dem Mangel an Information. Der Ausschnitt aus dem

reziproken Gitter, der unter den apparativen Bedingungen bei plättchenförmigen Kristallen nach (111) bzw. (0001) der Beobachtung zugänglich ist, reicht zwar aus die Gittermetrik zu bestimmen, eine Suche nach systematischen Auslöschungsregeln zur Festlegung einer Raumgruppe ist aber wegen des kleinen Glanzwinkelbereichs problematisch.

MCCOPE und KASPER schlagen eine Struktur vor, die sich formal von der Struktur des roten PbO ableitet. Sie sieht, bei gleicher tetragonaler Aufstellung, Atome in $(0,0,0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, z)$ und $(0, 1/2, -z)$ mit $z = 0,3$ vor, wobei eine Entscheidung, welches Atom welche Lage besetzt, nicht getroffen wurde. Von der Zinkblendestruktur unterscheidet sich dieser Strukturvorschlag darin, daß das Atom, das bei der tetragonal-primitiven Aufstellung in $(1/2, 1/2, 1/2)$ sitzt, jetzt die Basisfläche zentriert und daß außerdem der z -Parameter, der bei der Zinkblendestruktur 0,25 beträgt, hier gleich 0,3 gesetzt wird. Für die Umwandlung wird ein Schermechanismus angegeben, bei dem abwechselnd jede zweite (100)- bzw. (010)-Netzebene (entspricht (110) bei kubischer Aufstellung) um $(2b-c)/4$ bzw. $(2a+c)/4$ verschoben wird. Dadurch ergeben sich rhombische Anordnungen die bei statistischer Überlagerung wieder zur tetragonalen Symmetrie führen. Durch diese statistische Überlagerung wird erreicht, daß die Basis-Netzebenen gleiche Atom-anordnungen wie in der Steinsalzstruktur aufweisen und damit als Keime für die H_2 -Phase dienen können.

HINZE schlägt eine Wechselschichtstruktur vor, in der die Ag-Kationen abwechselnd Tetraeder- und Oktaederlücken besetzen, so daß im Mittel eine Koordinationszahl 5 resultiert, in Übereinstimmung mit der Druck-Koordinationsregel von NEUBAUM (1964). Die Meßwerte von DAVIS und ADAMS interpretiert HINZE, indem er eine zweite metastabile Phase H_1' einführt, die hexagonal ist und ebenfalls Wechselschichtstruktur aufweist. Diese Phase

Bilde sich unter hydrostatischen oder nahezu hydrostatischen Verhältnissen, denen DAVIS und ADAMS in ihrem Berylliumzylinder nahekamen, metastabil aus β -AgJ. Für diese H_1 '-Phase ergaben eigene Messungen, bei denen der Gasdruck langsam erhöht wurde, keine Hinweise. Vielmehr zeigte sich, daß sich β -AgJ unter diesen Bedingungen direkt in ein Gemisch von H_1 und H_2 -AgJ (Übergangszustand "X") umwandelt.

Ein mögliches Strukturmodell muß folgende Forderungen erfüllen: Es muß eine enge strukturelle Verwandtschaft zur Zinkblende-Struktur erhalten bleiben. Das folgt bereits aus dem Vergleich von Schwenkaufnahmen, die von Kristallen nach Druckversuchen angefertigt wurden. Während bei einem Kristall, der nur bis zur Umwandlung in H_1 komprimiert wurde die Kristallqualität relativ gut bleibt (Abb. 22) zeigt die Aufnahme eines Kristalls, der über das Feld $H_1 + H_2$ bis zur vollständigen Umwandlung in H_2 hochgefahren wurde, deutliche Pulverringe (Abb. 23).

DAVIS und TAKAGISHI berichten von einer "memory effect" während Kristallumwandlungen mit Abkühlen von H_2 zu H_1 -Struktur, der sich darin auswirkt, daß die Domänengrenzen bei der Hin- und Rückumwandlung erhalten bleiben. Zwischen β und H_1 besteht dieser Effekt nicht. Sie schlossen daraus, daß die Umwandlung $\gamma \rightarrow H_1$ displaziv im Sinne BUEGER's (1961) ist, die Umwandlung $\beta \rightarrow H_1$ rekonstruktiv.

Auch das Verhalten der Reflexe bei der Umwandlung legt eine enge Verwandtschaft zwischen γ - und H_1 -Struktur nahe, zumindest eine engere als zwischen H_1 und H_2 (vgl. auch die Pulveraufnahmen Abb. 24).

Die Reflexe (101), (200), (112) und (211) die den Reflexen (111), (220) und (311) der γ -Phase entsprechen, bleiben stark. Zusätzlich treten Reflexe (001), (111), (102) und (201) auf,

die beim Zinkblendegitter (bei tetragonaler Indizierung) ausgelöscht sind. Folgende Reflexe sind ausgelöscht oder zumindest so schwach, daß sie unter der Nachweisgrenze liegen: (100), (110), (002) und (210).

Mit dieser Information wurden nun mit dem Programm STRUFA von HIPPMAN (1974) für verschiedene Modelle die Strukturfaktoren gerechnet und mit den z.T. visuell durch Vergleich mit einem Stufenkeil geschätzten, z.T. photometrierten Intensitäten verglichen. Ausgegangen wurde dazu von der Zinkblendestruktur mit Jod in (0,0,0) und (1/2, 1/2, 1/2) und Silber in (1/2, 0, 1/4) und (0, 1/2, 3/4). Bereits die ersten Rechnungen zeigten, daß lediglich eine Variation der z-Parameter möglich war ohne die Auslöschungsregeln zu verletzen. Auch die Berechnung von verschiedenen Modellen, bei denen statistische Besetzungen an den Tetraederlücken oder Oktaederlücken durchgeführt wurden, führte immer dann, wenn Oktaederlücken besetzt wurden, zur Durchbrechung der Auslöschungsregeln. Nach diesen Voruntersuchungen wurden mit dem Programm TUMLS an der TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums verschiedene Strukturverfeinerungen gerechnet.

Dazu wurde eine Pulveraufnahme mit einem Densitometer mit linearer Schwärzungsanzeige (Fa. JOYCE-LOEBL) photometriert. Die Integralintensitäten wurden durch Auszählen der Flächen unter den Kurven bestimmt, nachdem vorher die Linearität mittels eines Stufenkeils überprüft worden war. Die so bestimmten Intensitäten wurden nach Polarisations- (unter Berücksichtigung monochromatischer Primärstrahlung), Lorentz- und Flächenhaftigkeitsfaktor korrigiert. Dazu kam die Korrektur mit einem Faktor $1/\phi$ ($\phi = \theta$); ϕ = Schwenkwinkel, θ = Glanzwinkel, der durch die Schwenkung des Autoklaven und die dadurch verursachte Abschattung notwendig wird.

Die Intensitätsauswertung wurde an einer Pulveraufnahme durchgeführt, da hier auf einer Aufnahme mehr symmetrisch anordbare Reflexe registriert werden können als auf einer Einkristallaufnahme. Außerdem ist die quantitative Auswertung mit einem Densitometer unter den vorliegenden Bedingungen besser durchzuführen. Mit Hilfe eines Profenkeils abgeschätzte Einkristallintensitäten zeigen - im Rahmen der experimentellen Streubreite - keine signifikanten Abweichungen von den Pulverdaten.

Mit den so gewonnenen F_o wurden Verfeinerungen der R-Faktormeter gerechnet, wobei die folgenden Lagen in den verschiedenen Modellen sowohl mit Silber als auch mit Jod besetzt wurden: $(0,0,0)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, z)$; $(0, 1/2, z)$; $(0, 1/2, \bar{z})$. Die beste Übereinstimmung zwischen errechneten und beobachteten F -Werten ergab ein Modell mit

$$\begin{aligned} \text{Ag in } & 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0 \\ \text{J in } & 1/2, 0, z; 0, 1/2, \bar{z} \end{aligned}$$

bei einem Wert von $z = 0,307$. Mit isotropen Temperaturfaktoren von $0,9 \text{ \AA}^2$ für Ag und $0,2$ für J ergeben sich folgende R -Werte:

$$\begin{aligned} 10,2 \% \text{ ohne } F_o &= 0 \\ 13,1 \% \text{ mit } F_o &= 0 \end{aligned}$$

Es ist zu berücksichtigen, daß für die Reflexe, bei denen im Strukturfaktor im Realteil die f_{Ag} und f_{J} mit verschiedenen Vorzeichen eingehen, die resultierende Intensität unter der Nachweisgrenze liegt. Als Raumgruppe ergibt sich für dieses Modell

$$\begin{aligned} P 4/nmm - D_{4h}^7 \\ \text{mit Ag}^+ \text{ in Pos. a } & 0,0,0; 1/2, 1/2, 0 \\ \text{J}^- \text{ in Pos. c } & 0, 1/2, z; 1/2, 0, \bar{z} \\ z = & 0,307 \end{aligned}$$

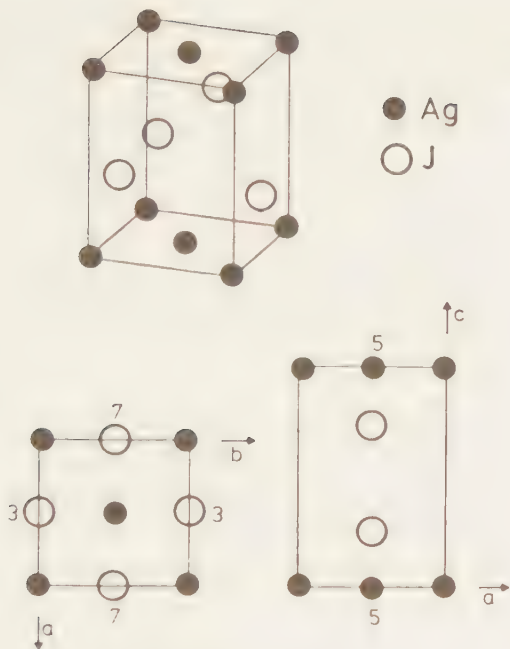


Abb. 26: Vorgeschlagene tetragonale Struktur von $H_1\text{-AgJ}$

Die Abstände Ag - J betragen $2,928 \text{ \AA}$, die Abstände Ag - Ag $3,229 \text{ \AA}$, J - J $3,967 \text{ \AA}$. Eine Gegenüberstellung von berechneten und gemessenen Struktur Faktoren zeigt Tabelle 7.

Bei den relativ wenigen hier zur Verfeinerung herangezogenen Intensitätsdaten ist noch die Korrelation zwischen starken und schwachen Reflexen zu überprüfen, da dadurch die unabhängige Information reduziert werden könnte. Diese Prüfung ergibt, daß eine solche Korrelation zwischen starken Reflexen nicht besteht, lediglich zwischen starken und schwachen Reflexen (z.B. (001) und (002)). Sie wirkt sich aber auf die Verfeinerung nicht gefährlich aus.

Eine gute Überprüfung des Modells liegt in der Berechnung der Strukturaktoren der im Glanzwinkelbereich bis (220) möglichen, aber mit dem Densitometer nicht registrierten Reflexe (012) , (003) , (013) , (202) , (113) und (212) . Die Berechnung mit dem Programm STRUFA ergab, daß (013) , (202) , (113) und (212) unter der Nachweisgrenze ($F_0 \sim 45$) liegen, (102) ist wohl auf Einkristallaufnahmen als schwacher Reflex zu sehen, auf Pulveraufnahmen jedoch nicht quantitativ erfaßbar, da er mit einer B_4C Linie zusammenfällt. (003) liegt wegen ungünstiger Korrekturfaktoren (Flächenhäufigkeit und "Abschattung") unter der Registriergrenze.

Das Modell, das formal von der Struktur des roten PbO abgeleitet werden kann, ist in Bezug auf die Parameter-Bestimmung in guter Übereinstimmung mit dem von MOORE und KASPER vorgeschlagenen, wobei diese Autoren allerdings eine andere Verteilung der Atome auf die Positionen in der Elementarzelle angeben.

Es ergibt sich im vorgeschlagenen Modell eine ausgeprägte Schichtstruktur, wobei die Schichten senkrecht zur Richtung der stärksten Kompression, also senkrecht zur tetragonalen c -Achse angeordnet sind. Die Überführung eines Silberions aus der Lage $1/2, 1/2, 1/2$ in die Lage $1/2, 1/2, 0$ führt zur Verkürzung der c -Achse und zu einer Deformation des Anionengitters, wobei aber die Grundtopologie dieses Teilgitters erhalten bleibt. Der von Moore und Kasper vorgeschlagene Umwandlungsmechanismus wird aus zwei Gründen abgelehnt: a) führt die vorgeschlagene Verschiebung von Netzebenen zu Abständen, bei denen die Jodionen überlappen, b) erscheint eine statistische Verteilung so unterschiedlich großer Ionen auf die gleichen Plätze im Gitter als wenig wahrscheinlich und mit der guten Kristallqualität, die eigene Einkristallaufnahmen von H_1 -AgJ ergaben (vgl. Abb. 19 und 22) als kaum vereinbar.

Tabelle 7: Beobachtete und errechnete Strukturfaktoren für das vorgeschlagene Modell für H_1 -AgJ.

hkl	F_o	F_c
001	46	53
100	0	0
110	0	10
101	92	87
002	0	11
111	100	107
200	174	152
112	122	129
201	34	40
210	0	0
211	57	71
220	131	129

Eine Unterscheidung der Besetzung der einzelnen Gitterplätze ist wegen der geringen Unterschiede der Streuvermögen (~10%) kaum möglich.

Das hier vorgeschlagene Modell, das zu einer deformierten tetraedrischen Koordination der Silberionen führt, ist im Einklang mit Überlegungen von DUECKER und LIPPINCOTT, die aufgrund spektroskopischer Messungen für Ag in H_1 -AgJ wenig gestörte tetraedrische Symmetrie fordern.

Die weitere Umwandlung zu H_2 -AgJ, bei dem die Silberionen oktaedrisch koordiniert sind, ist nur über die Diffusion der Ag^+ aus den Tetraederlücken in die Oktaederlücken möglich. Sie vollzieht sich über einen Druckbereich von 0,4 kbar in dem bereits umgewandelte Bereiche neben noch nicht umgewandelten

vorliegen. Die Diffusion der Silberionen führt zu dem von DUECKER und LIPPINCOTT und von HINZE beobachteten steilen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei wird der bei der ersten Umwandlung noch erhaltene einkristalline Zustand weitgehend zerstört, zu erkennen daran, daß die Reflexe der neu auftretenden H_2 -Phase und im Verlauf der Umwandlung auch die H_1 -Reflexe diffus werden (vgl. Abb. 21 und 23).

3.23 H_2 -AgJ

Die Identifizierung von H_2 -AgJ als Substanz mit Steinsalzstruktur erfolgte eindeutig an Hand von Pulverlinien. Es konnten 6 Linien bis zu einem d-Wert von $1,238 \text{ \AA}$ vermessen werden. Die Verfeinerung mit dem Programm PIRUM führt zu einem Wert der Gitterkonstanten von

$$a = 6,068 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten von JACOBS ($a = 6,07 \text{ \AA}$) und PIERMARINI und WEIR ($6,068 \pm 0,015 \text{ \AA}$). Gemessene und berechnete d-Werte sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8: Gemessene und errechnete d-Werte für H_2 -AgJ.

hkl	$d_o \text{ \AA}$	$d_c \text{ \AA}$
200	3,034	3,034
220	2,144	2,145
222	1,748	1,752
400	1,517	1,517
420	1,358	1,357
422	1,238	1,239

3.3 Messungen an Mischkristallen

Die Ergebnisse der Messungen an den Reinsubstanzen ließen auch für das Zweistoffsystem AgJ - CuJ ein anderes Verhalten erwarten, als es das Diagramm von HINZE (Abb. 16) wiedergibt. Auf der kupferreichen Seite war das Auftreten des Zweiphasengebietes $\gamma + h_1$ fraglich, da die Umwandlung $\gamma \rightarrow h_1$ bei reinem CuJ unter hydrostatischem Druck nicht beobachtet werden konnte. Auch das Auftreten des Eutektikums und des über der Eutektikalen liegende Zweiphasengebiets $h_2 + H_2$ war in Frage gestellt, da die Messungen an CuJ auch keinen Hinweis auf das Auftreten der h_2 -Phase boten.

Andererseits war nach den Messungen an reinem AgJ auch im Mischkristallbereich mit Reaktionen zu rechnen, denn die unter Volumeneinsparung verlaufenden Umwandlungen $\gamma \rightarrow H_1$ und $H_1 \rightarrow H_2$ traten auch bei hydrostatischem Druck, entsprechend der Meßgenauigkeit, bei gleichen Werten auf.

Betrachtet man das System unter rein geometrisch-kristallchemischen Gesichtspunkten, so sollten die Verhältnisse der Kationenradien zu denen der Anionen Rückschlüsse auf die Stabilität der Strukturtypen zulassen. Mit den korrigierten Werten von DICKINSON (1970) erhält man die in Tabelle 9 wiedergegebenen Werte für die Radienverhältnisse.

Tabelle 9: Radienverhältnisse von AgJ und CuJ

	AgJ	CuJ
r_K/r_A	0,552	0,436

Da der Grenzwert für tetraedrische Koordination bei 0,414 liegt, müßten beide Substanzen eigentlich schon bei Normalbedingungen

im Steinsalztyp kristallisieren, wobei für CuJ die Abweichung vom Grenzwert wesentlich kleiner als beim AgJ ist.

Beim AgJ nimmt man, um die tetraedrische Koordination zu erklären, keine rein ionogene Bindung, sondern noch einen homöopolaren Bindungsanteil an. Da sich Druckerhöhung auf Substanzen mit großen Anionen in der Deformation der Anionen und damit in einer Vergrößerung des Radienverhältnisses auswirkt, wäre bei beiden Substanzen, und zwar bei AgJ bei geringerem Druck als bei CuJ, der Übergang zur Steinsalzstruktur zu erwarten. Beim AgJ ist das ja auch über die "Übergangsphase" H_1 mit Schichtstruktur zwischen 3,5 und 3,9 kbar der Fall.

Beim CuJ tritt erst bei ca. 16 kbar eine Umwandlung mit nachweisbarem Volumeneffekt ein. Aufgrund der polarisationsoptischen (h_3 -CuJ ist schwach doppelbrechend) und der Kompressibilitätsmessungen nimmt HINZE jedoch an, daß auch beim h_3 -CuJ noch keine oktaedrische Koordination vorliegt. Von dieser Phase beobachtete er bei Röntgenpulveraufnahmen keine meßbaren Reflexe.

Aus dem Transformationsverhalten der Reinsubstanzen ist zu schließen, daß bei steigendem CuJ-Gehalt die γ -Struktur der Mischkristalle zu zunehmenden Drücken hin stabilisiert wird. Dieser Effekt wurde auch von HINZE im Bereich von 100-55 Mol% AgJ berichtet. Bei Druckerhöhung über diese Stabilitätsgrenze sollte der Mischkristall unter Phasenumwandlung in zwei Grenz-mischkristalle zerfallen, von denen der eine Blende-Struktur, der andere Steinsalzstruktur besitzt. Die chemische Zusammensetzung dieser Grenz-mischkristalle ist druckabhängig.

Im Röntgendiagramm sollte man bei dieser Reaktion Reflexaufspaltungen und druckabhängige Reflexverschiebungen beobachten. Es ist damit zu rechnen, daß bei dieser Reaktion ein Einkristall entweder pulverisiert oder zumindest so stark gestört wird,

daß die Reflexe diffus werden. Wenn überhaupt, kann der Effekt nur bei Reflexen beobachtet werden, die bei beiden Strukturtypen stark auftreten.

Betrachtet man die Strukturfaktoren, so erhält man für die Steinsalzstruktur:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= 4 \cdot (f_A + f_K \exp \pi i (h+k+l)) \\ &= 4 (f_A + f_K) \text{ für } h+k+l = 2n \\ &= 4 (f_A - f_K) \text{ für } h+k+l = 2n + 1 \end{aligned}$$

für die Zinkblendestruktur:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= 4 (f_A + f_K \exp \pi i ((h+k+l)/2)) \\ &= 4 (f_A + f_K) \text{ für } h+k+l = 4n \\ &= 4 (f_A - f_K) \text{ für } h+k+l = 4n + 2 \\ &= 4 (f_A \pm i f_K) \text{ für } h+k+l = 4n \pm 1 \end{aligned}$$

Für Reflexe mit $h+k+l = 4n$ addieren sich bei beiden Strukturtypen die Streuungsfaktoren von Zink und Selen. Ordnet man die für kubische F-Gitter erlaubten Reflexe nach zunehmenden $N = h^2 + k^2 + l^2$, so erhält man Tabelle 10.

Tabelle 10: Reflexe von kubischen F-Gittern nach aufsteigenden Glanzwinkeln

N	3	4	5	11	12	15	19	20	24
hkl	111	200	220	311	222	400	331	420	422
h+k+l	3	2	4	5	6	4	7	6	8

Im zugänglichen Glanzwinkelbereich gilt für die Reflexe (220), (400) und (422) die Regel $h+k+l = 4n$.

Wählt man die Richtung $[1\bar{1}0]$ als Drehachse, so können von den Reflexen mit $h + k + l = 4n$ die mit den Indices $(\bar{2}02)$, $(2\bar{0}2)$ $(0\bar{2}2)$ und $(02\bar{2})$ beobachtet werden.

Für die Größenordnung der Aufspaltung gilt folgende Überlegung: bei hypothetischen Endgliedern von reinem H_2 -AgJ ($a = 6,07 \text{ \AA}$) und einem γ -Mischkristall mit 60 Mol% AgJ ($a = 6,33 \text{ \AA}$) beträgt die Aufspaltung eines $\{220\}$ -Reflexes 0,5 Grad (zwei Theta). Bei einem Abstand Kristall - Film von 110 mm entspricht dieser Winkeldifferenz ein Abstand von Reflexschwerpunkt zu Reflexschwerpunkt von 1 mm. Bei den Reflexen $(0\bar{2}2)$ und $(\bar{2}02)$ überlagert sich noch der Dispersionseffekt von Monochromator und Probe, der sich bei beiden additiv auswirkt; bei den Reflexen $(02\bar{2})$ und $(20\bar{2})$ wirkt er subtraktiv, hier fallen α_1 - und α_2 -Reflex gerade zusammen. Da wegen der durch Phasenumwandlung und Diffusion hervorgerufenen Gitterstörungen die Reflexe sicher diffus werden, ist damit zu rechnen, daß die Aufspaltung nicht immer leicht nachzuweisen sein wird.

Bei Pulveraufnahmen werden die Probleme die für den Nachweis der Aufspaltung gelten noch verstärkt und zwar durch Linienverbreiterungseffekte, die durch Präparatdicke, Spannung und Teilchengröße entstehen. Andererseits können wegen der statistischen Kornverteilung auch Reflexe beobachtet werden, die beim Einkristall auf Grund der eingangs erwähnten geometrischen Beschränkungen nicht registriert werden können.

Auf Grund der ähnlichen Streuvermögen von Jod und Silber sind Reflexe, bei denen die Streuvermögen mit unterschiedlichen Vorzeichen eingehen, praktisch ausgelöst. Daher gilt, daß neben den Reflexen mit $h + k + l = 4n$, die in beiden Strukturen stark auftreten, bei Vorliegen der ZnS-Struktur die Reflexe mit $h + k + l = 4n \pm 1$ also (111) , (311) und (331) zu beobachten sind, bei Vorliegen der NaCl-Struktur die Reflexe mit $h+k+l = 2n$

also (200), (222) und (420). Wenn (200) und (111) mit vergleichbarer Intensität nebeneinander im Pulverdiagramm auftreten, kann daraus geschlossen werden, daß auch Zinkblendestruktur und Steinsalzstruktur nebeneinander vorliegen.

Im Bereich zwischen 100 und ca. 75 Mol% AgJ gibt HINZE ein kleines Zweiphasengebiet $\gamma + H_1$ mit wenig gesicherten Grenzen an. Es war zu überprüfen, ob bei Proben, die CuJ enthalten, das Auftreten von H_1 -AgJ auch röntgenographisch nachgewiesen werden kann.

Bei den Festkörperreaktionen, wie sie nach Überschreiten der Stabilitätsgrenze der Mischkristalle zu erwarten sind, treten diffusive Phasenumwandlungen erster Ordnung und Entmischungen auf, beides Reaktionen die Aktivierungsenergien benötigen, um ablaufen zu können. Die Ausbildung kritischer Keime von H_2 im γ -Gitter ist nur unter erheblichen Verzerrungen möglich, so daß vor dem Auftreten der H_2 -Phase in röntgenographisch nachweisbaren Mengen erst die Verzerrungsenergie des kritischen Keims und die Energie, die für die Diffusion der Kationen benötigt wird, aufgebracht werden muß. Die Einstellung von Gleichgewichtszuständen nach Überschreiten der Aktivierungsschwelle ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit. Zur Festlegung von Phasengrenzen sind daher Versuche bei Drucksteigerung und Druckerniedrigung erforderlich, zur Überprüfung der Zeitabhängigkeit der Diffusion die Messung bei konstantem Druck zu verschiedenen Zeiten.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Grenzmischkristalle mit γ -Struktur erfolgt aus der Gitterkonstante und deren Abhängigkeit vom Chemismus nach der Vegard'schen Regel. Dies ist zulässig, da die Vegard'sche Regel an hydrothermal hergestellten Mischkristallen, zumindest bis zu einem Druck von 3 kbar, überprüft wurde (vgl. Abb. 15). Eine Angabe des CuJ-Gehalts in

H_2 -AgJ kann nicht gemacht werden, da hier Werte für die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung nicht zugänglich sind.

Einen Hinweis darauf, ob die bei einer Reaktion bestimmten Endglieder richtig bestimmt wurden und tatsächlich im Gleichgewicht sind, ergibt der Vergleich der umgesetzten Menge, die sich annähernd aus den Integralintensitäten errechnen lassen, nach dem Hebelgesetz.

Dazu wurden über die aufgespaltenen Reflexe mit einem Zeiss-Densitometer, für dessen Benutzung ich Frau Prof. Dr. HAHN-WEINHEIMER von der Forschungsstelle für Geochemie der TU München herzlich danke, Reflexprofile gemessen. Aus den Reflexprofilen wurde unter Berücksichtigung der logarithmischen Anzeige und nach Vergleich mit Messungen an Eichkeilen die ungefähre Integralintensität aus dem Produkt von Halbwertsbreite mal Höhe berechnet.

Das Mengenverhältnis M_1/M_2 zweier Grenzmischkristalle der Konzentrationen c_1 und c_2 , die aus einem Ausgangsmischkristall der Konzentration c_M entstehen, ist umgekehrt proportional den Konzentrationsdifferenzen $c_M - c_1$ zu $c_M - c_2$

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{c_M - c_2}{c_M - c_1}$$

Für die Integralintensitäten der Reflexe der Grenzmischkristalle gilt:

$$I_1 = p_1 \cdot |F_1|^2 \quad I_2 = p_2 \cdot |F_2|^2$$

Eine Korrektur der F_i nach Lorentz- und Polarisationsfaktor kann unterbleiben, da bei den geringen Winkeldifferenzen beide

Faktoren für die beiden Reflexe ungefähr gleiche Werte liefern. Die p_i sind Faktoren, die den jeweiligen Volumenanteilen proportional sind. Auf Grund der vergleichbaren Gitterkonstanten und der gleichen Anzahl von Formeleinheiten pro Elementarzelle können sie auch proportional den molaren Anteilen gesetzt werden. Es muß jeweils gelten: $M_1 + M_2 = M_M$; $p_1 + p_2 = p_M$.

Falls volles Gleichgewicht erreicht wird muß gelten:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{c_M - c_2}{c_M - c_1}$$

Für die Auswertung wurden folgende Werte der f_i verwendet:
(nach CROMER und MANN (1968))

$$f_{J^-} = 40,6; f_{Ag^+} = 37,7; f_{Cu^+} = 22,7$$

Die Auswertung ist aus folgenden Gründen ungenau:

- a) Es werden Integralintensitäten aus Reflexprofilen bestimmt. Die Intensitätsverteilung in der Fläche muß aber nicht notwendig bei beiden Reflexen gleich sein.
- b) Bei stark diffusen Reflexen verschwindet ein Teil der Intensität im Untergrund.
- c) Die Verzerrung wirkt der Ausbildung einer neuen Phase entgegen, d.h. bei Druckerhöhung werden die Werte für H_2 zu niedrig, bei Druckerniedrigung die Werte für γ .
- d) Der Fehler in der Gitterkonstantenbestimmung ($\pm 0,02 \text{ \AA}$) und damit der der chemischen Zusammensetzung ($\pm 5 \text{ Mol\%}$) geht voll in die Rechnung ein.
- e) Der Anteil von CuJ in H_2 ist unbekannt, daher sind die theoretischen Intensitätswerte für die H_2 -Phase, die für reines AgJ gerechnet wurden, wahrscheinlich zu hoch.

Die angestellten Überlegungen gelten für ein Entmischungsmodell, d.h. für das Auftreten zweier Phasen. Nimmt man statt dessen ein Modell an, bei dem es nur zu einer Strukturmodulation kommt, z.B. durch die Diffusion von Silberionen von Tetraederlücken in Oktaederlücken unter Beibehaltung eines kohärenten Gitters, so sind sie nicht mehr gültig. Auch unter diesen Umständen kann (200) und (111) nebeneinander auftreten, ohne daß daraus notwendig die Existenz zweier Phasen folgt. Die Vegard'sche Regel gilt dann nicht mehr, da durch die kohärente Keimbildung Angleichungen der Zellparameter zu erwarten sind.

3.31 Messungen an Einkristallen

Im folgenden Teil wird über die Einzelergebnisse der Messungen an Einkristallen berichtet, ergänzt durch Abbildungen von Röntgenfilmen und Photometerdiagrammen von Reflexprofilen der (020)-Reflexe. Einkristallmessungen wurden an Proben mit 95, 90, 82, 72, 40, 20 und 10 Mol% AgJ durchgeführt.

Zu Beginn eines Versuches wurde der Druck in kleinen Stufen erhöht bis der Beginn einer Reaktion beobachtet werden konnte. Dann wurden bei konstantem Druck mehrere Aufnahmen angefertigt, um einen Überblick über die Reaktionszeit zu gewinnen. Für die Bestimmung der Zitterkonstanten nach der Vegard'schen Regel entsprechend dem Entmischungsmodell wurde nur Aufnahmen verwendet, bei denen Gleichgewicht angenommen werden konnte.

11 Mol% Silberjodid

An einem kristall. Einkristallzusammensetzung sollte versucht werden, das Zweiphasengebiet $\gamma + H_1$ nachzuweisen, eventuell auch das Feld $H_1 + H_2$, dessen Ausdehnung dem Diagramm von HINZE (vgl. Abb. 16) nicht genau genug entnommen werden konnte.

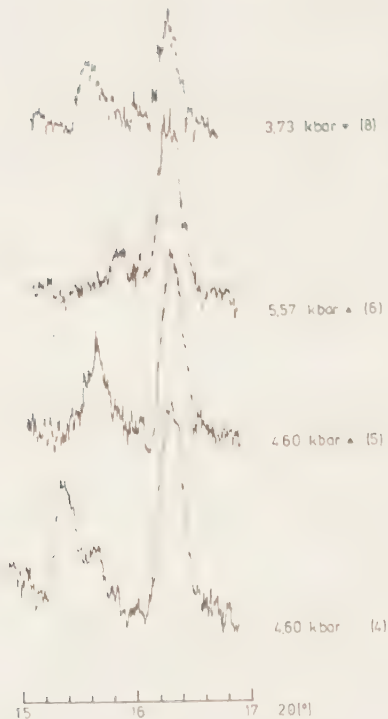


Abb. 28: Photometerdiagramme der Reflexgruppe (02 $\bar{2}$) eines Kristalls mit 95 Mol% AgJ bei verschiedenen Drücken. Pfeile nach oben $\hat{=}$ Druckerhöhung. Pfeile nach unten $\hat{=}$ Drucksenkung.

Der Start der Reaktion erfolgt noch nicht bei 3,50 kbar, wie nach dem Diagramm von HINZE (Abb. 16) zu erwarten, erst bei 4,60 kbar tritt eine röntgenographisch erfaßbare Reaktion auf. Neben den nach wie vor vorhandenen (220)-Reflexen des Ausgangskristalls tritt bei jedem Reflex noch ein neuer, ziemlich diffuser Reflex und bei größerem Glanzwinkel ein kräftigerer neuer Reflex auf (Abb. 28 Nr. 4). Die Lage des äußeren Reflexes entspricht einer Gitterkonstante von $a = 6,09$, also etwa der von reinem H_2 -AgJ. Im Vergleich zum Ausgangsreflex sind beide

neuen Reflexe diffus und in Richtung von Pulverringen hin ausgeschmiert. Das läßt darauf schließen, daß der vorher homogene Einkristall in kleine Mosaikblöcke zerspringt, die zudem noch, wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten, unter starken Spannungen stehen.

Nach neun Stunden (Abb. 28 Nr. 5) ist der Ausgangsreflex verschwunden, dafür hat die Intensität des Reflexes des neuen γ -Kristalls deutlich zugenommen, ohne daß sich die Lage geändert hätte. Sie ergibt ein a von $6,35 \text{ \AA}$. Das entspricht nach der Vegard'schen Regel einem γ -Mischkristall mit 65 Mol% AgJ. Daß auch nach dieser Zeit noch kein Gleichgewicht erreicht ist, zeigt der Vergleich der Integralintensitäten mit dem nach dem Hebelgesetz gewonnenen Mengenverhältnis. Danach müßte sich ein Verhältnis $M_{\gamma} : M_{H_2} = 1 : 6$ ergeben, der Vergleich der Integralintensitäten ergibt ein Verhältnis von 1 : 3, die Intensität von H_2 ist also nur halb so groß wie zu erwarten. Das kann zum Teil damit zusammenhängen, daß die Kristallite mit H_2 -Struktur noch sehr klein sind. Dafür spricht auch, daß dort, wo bei einer Pulveraufnahme der (200)-Reflex von H_2 auftreten müßte, punktweise Intensität beobachtet wird (was bei strenger einkristalliner Orientierung nicht sein dürfte), während der (111)-Ring von γ frei bleibt.

Bei Druckerhöhung auf 5,57 kbar (Abb. 28 Nr. 6) hat die Intensität des H_2 -Reflexes auf Kosten des von γ zugenommen, gleichzeitig hat sich die Lage des γ -Reflexes so verschoben, daß eine Gitterkonstante von $6,24 \text{ \AA}$ resultiert, entsprechend 45 Mol% AgJ. Auch hier geben die Mengenverhältnisse abweichende Werte mit 1 : 8 nach dem Hebelgesetz und 1 : 5 aus den Integralintensitäten. Allerdings ist die Abweichung nicht mehr so groß wie beim Start der Reaktion. Nach Druckentlastung auf 4,73 kbar erhält man unveränderte Werte, erst bei 3,73 (Abb. 28 Nr. 8) entsprechen die Linienlagen wieder den Verhältnissen von Nr. 5 (4,60 kbar).



Abb. 29a: Schwenkaufnahme eines Kristalls mit 90 Mol% AgJ. 1 bar, 8 h RhK



Abb. 29 b: Bei 5,04 kbar neue, diffuse Reflexe (eingekreist).

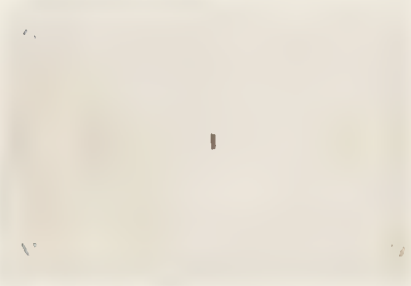


Abb. 29c: Bei 5,04 kbar, 4 Stunden später.



Abb. 29d: Nach Druckerhöhung auf 5,58 kbar.



Abb. 30: Schwenkaufnahme eines Kristalls mit 95 Mol% AgJ nach dem Druckversuch. CuK_α, x 180°, 40 h.



Abb. 31: Schwenkaufnahme eines Kristalls mit 40 Mol% AgJ nach dem Druckversuch. Aufnahmedaten wie bei Abb. 30.

Die Kristallqualität hat weiter abgenommen, die Intensität des H_2 -Reflexes ist noch stärker auf den Pulverring verschmälert. Nach Anheben des Drucks findet man nur noch einen Reflex, der in der Lage des Ausgangsreflex entspricht, allerdings erheblich diffuser ist. Die Überprüfung in einer herkömmlichen Drehkristallkamera ergibt diffuse Reflexe (Abb. 15f), die durch Pulverringe miteinander verbunden waren.

Einweirte auf Reflexe, die der H_1 -Phase zuzuordnen waren, ergaben sich während der ganzen Aufnahmeserie nicht.

10. Metall-Silberjodid

Abb. 29b und 32a Nr. 3 zeigen den Start der Reaktion bei 5,04 kbar. Der Ausgangsreflex ist unverändert scharf, daneben zeigt sich ganz schwach eine Andeutung des H_2 -Reflexes. Bei weiterem Abwarten nimmt bei unverändertem Druck die Intensität des Ausgangsreflexes weiter ab, gleichzeitig verstärken sich die des H_2 - und des neuen γ -Reflexes, im Photometerdiagramm zu erkennen als "Schulter" am Ausgangsreflex (Abb. 29c und 32a Nr. 4). Eine Auswertung des Diagramms ist in diesem Stadium kaum möglich, da die Intensitäten des Ausgangs- und des neuen γ -Reflexes nicht getrennt bestimmt werden können; bei weiterer Druckerhöhung auf 5,58 kbar (Abb. 29d und 32a Nr. 5) sind nur noch $\gamma + H_2$ vorhanden, wobei der H_2 -Reflex schon deutlich intensiver ist. Dem theoretischen Mengenverhältnis von 1 : 4,5 steht ein Ergebnis aus den Intensitäten von 1 : 3 gegenüber. Bei weiterer Druckerhöhung auf 6,04 kbar (Abb. 32a Nr. 6) ist nur noch ein Reflex zu sehen. Auch weitere Drucksteigerung auf 7,08 und 8,11 kbar bringt keine Veränderung mehr. Die Frage, ob hier noch zwei Phasen vorliegen, deren Reflexe sich überlagern, kann auf Grund von Einkristallmessungen nicht eindeutig beantwortet werden. Die Unterschiede in den Gitterkonstanten sind so gering, (γ -CuJ $a = 6,05 \text{ \AA}$, H_2 - AgJ $a = 6,07 \text{ \AA}$), daß gleich indizierte

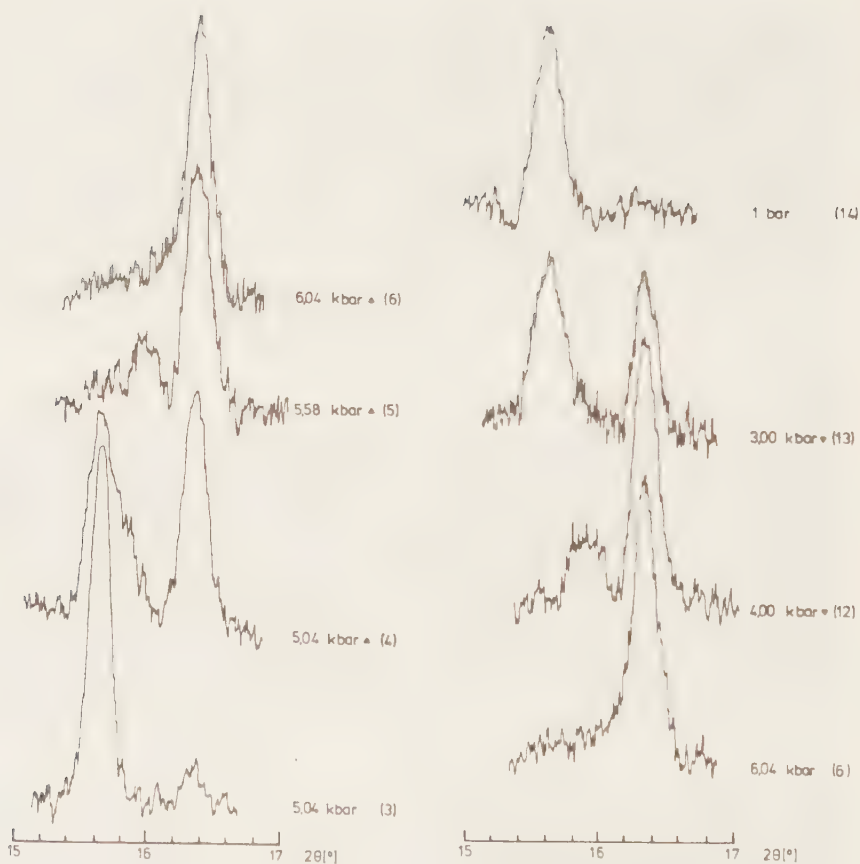


Abb. 32a und b: Photometerdiagramme der Reflexgruppe (022) eines Kristalls mit 90 Mol% AgJ bei verschiedenen Drücken.

Reflexe nicht mehr getrennt werden können. Außerdem ist nach dem Hebelgesetz die Menge des dann noch vorhandenen γ -Mischkristalls zu klein, um noch nachgewiesen werden zu können.

Bei Druckentlastung treten erst bei 4,06 kbar wieder zwei getrennte Reflexe auf (Abb. 32b Nr. 12). Dem theoretischen Mengenverhältnis von 1 : 3,5 entspricht das gemessene Mengenverhältnis aus den Intensitäten mit 1 : 4 recht gut. Wie zu erwarten ist der H_2 -Reflex intensiver als es der Theorie entspricht, jedoch ist die Abweichung geringer als bei Druckerhöhung. Bei 3,00 kbar (Abb. 32b Nr. 13) sind beide Reflexe noch deutlich vorhanden, der H_2 -Reflex ist im Verhältnis zu intensiv, was dafür spricht, daß bei der Aufnahme noch kein Gleichgewicht eingestellt war. Bei Normaldruck ist wieder völlige Mischung eingetreten, der Einkristall ist aber weitgehend zerstört, was auch unmittelbar beim Vergleich der Profile 3 und 14 auffällt.

Auch bei dieser Probe wurden keine Reflexe, die der H_1 -Phase zuzuordnen wären, festgestellt.

82_Mel²_Silberjodid

Diese Versuchsserie, die eine der ersten war, litt darunter, daß bei den ersten Versuchen Lecks am Druckbolzen auftraten. Damals wurde noch ein geringfügig anderes Dichtungssystem verwendet, als das in Kapitel B 3.5 beschriebene. Erst bei einer kurzzeitigen Druckerhöhung auf 7,5 kbar war die Dichtung so festgepreßt, daß keine Lecks mehr auftraten. Da bei den ersten Aufnahmen, die bei Drucksteigerung aufgenommen wurden, während der Belichtungszeit der Druck nicht konstant blieb, wurden sie nicht photometriert. Das erste meßbare Auftreten von zwei getrennten Reflexen wurde bei Druckentlastung bei 4,40 kbar beobachtet (Abb. 33a Nr. 10). Bei weiterer Drucksenkung nimmt die Intensität des γ -Reflexes unter gleichzeitiger Lageverschiebung zu (Abb. 33a Nr. 11). Bei 3,42 kbar ist der γ -Reflex wesentlich intensiver als der von H_2 (Abb. 33a

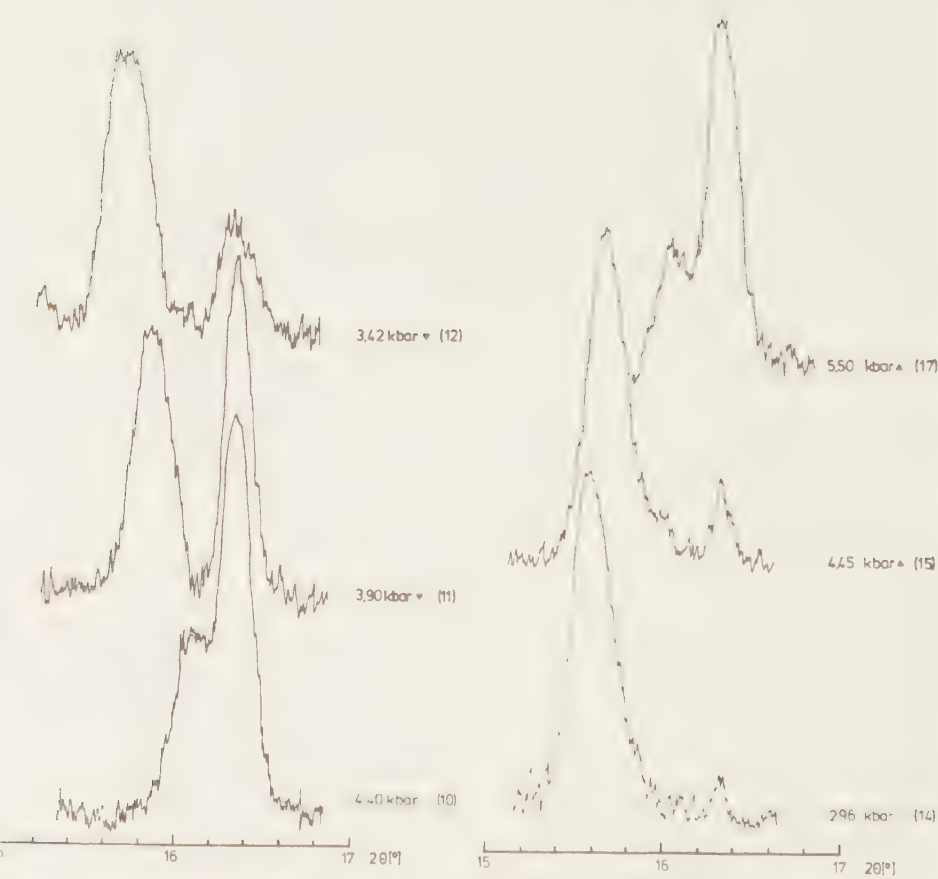


Abb. 33 a und b: Photometerdiagramme der Reflexgruppe $(02\bar{2})$ eines Kristalls mit 82 Mol% AgJ bei verschiedenen Drücken.

Nr. 12). Nachdem der Druck unverändert 12 Tage belassen worden war, hatte sich an der Reflexlage nichts geändert, die Intensität des γ -Reflexes hatte zugenommen. Bei 2,96 kbar ist der

H₂-Reflex nur noch ganz schwach zu erkennen (Abb. 33b Nr. 14). Da die Dichtung inzwischen festgepreßt war, sollten noch einmal Messungen bei Druckerhöhung durchgeführt werden. Das Ergebnis zeigen Abb. 33b Nr. 15 und 17.

72 Mol% Silberjodid

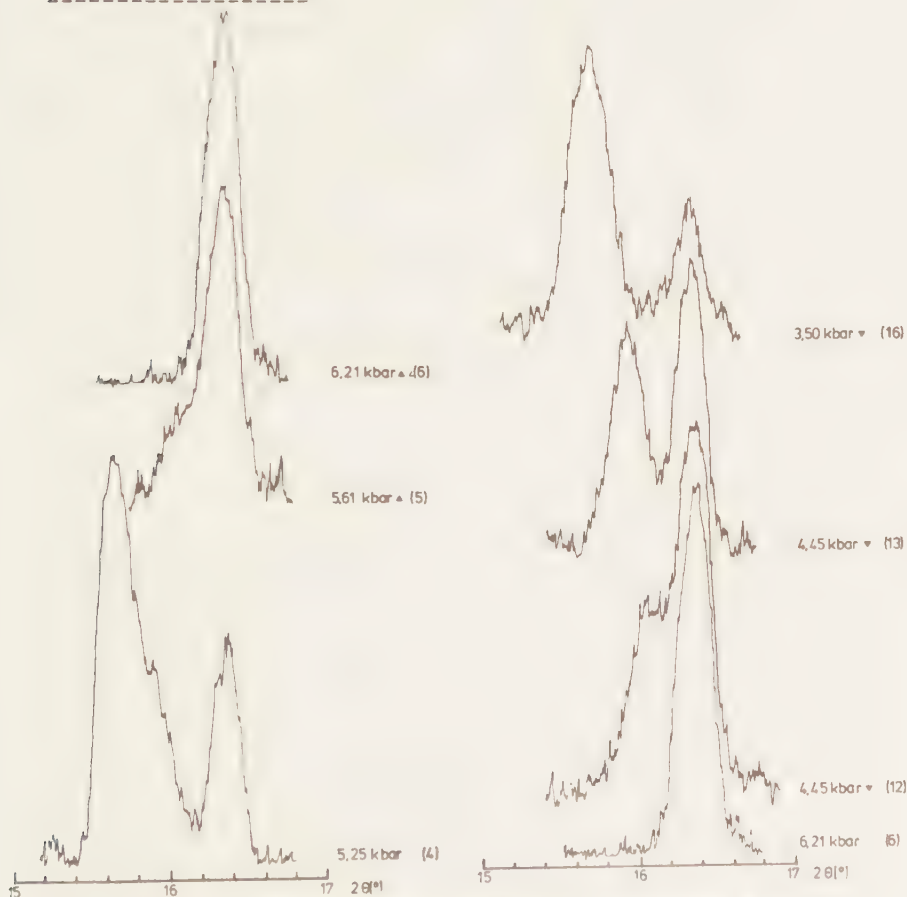


Abb. 34a und b: Photometerdiagramme der Reflexgruppe (022) eines Kristalls mit 72 Mol% AgJ bei verschiedenen Drücken.

Bei 5,25 kbar beginnt die Reaktion. Neben dem scharfen Reflex des Ausgangsmischkristalls erkennt man deutlich (Abb. 34a Nr. 4) einen diffusen Reflex, der der H_2 -Phase entspricht, direkt neben dem Ausgangsreflex als diffuse Schulter eines verschobenen γ -Reflex. Bei 5,61 kbar (Abb. 34 Nr. 5) hat die Intensität des H_2 -Reflexes stark zugenommen, der γ -Reflex ist nur noch schwer auszumachen. Bei 6,21 kbar (Abb. 34a Nr. 6) ist nur noch ein Reflex zu erkennen.

Bei Druckerniedrigung geschieht bis 5,01 kbar noch nichts, erst bei 4,45 kbar tritt wieder eine Reflexaufspaltung auf (Abb. 34b Nr. 12). Nach 16 h erscheinen die Reflexe nach weiterer Lageverschiebung deutlich getrennt (Abb. 34b Nr. 13). Dem aus dem Hebelgesetz errechneten Mengenverhältnis von $M_\gamma : M_{H_2} = 1 : 1,1$ entspricht das aus den Intensitäten errechnete Verhältnis von $1 : 1,04$ sehr gut. Weitere Druckerniedrigung bewirkt weitere Verlagerung des γ -Reflexes unter gleichzeitiger Intensitätszunahme (Abb. 34b Nr. 14) bis bei 3,01 kbar der H_2 -Reflex praktisch verschwunden ist.

40 Mol% Silberjodid

Bei diesem Kristall trat erst bei 6,97 kbar eine Reaktion ein. Zunächst liegen der neue und der alte Reflex noch nebeneinander vor, vier Stunden später bei gleichem Druck ist der Ausgangsreflex verschwunden. Auffällig ist, daß der neue Reflex nicht, wie bei den anderen üblich, sich in Richtung eines Pulverrings orientiert, sondern seine Orientierung parallel zur Druckachse beibehält. Er ist nur merklich diffuser als der Ausgangsreflex. Bei weiterer Druckerhöhung ist keine Änderung festzustellen. Bei Druckerniedrigung tritt die Rückumwandlung erst bei 4,03 kbar auf. Eine Reflexaufspaltung war nicht zu beobachten. Eine Schwenkaufnahme, die nach dem Druckversuch angefertigt wurde (Abb. 35) zeigt im Gegensatz zu Proben mit

hohem Silbergehalt (z.B. Abb. 30) Einkristallreflexe, die zwar diffus sind, und keine Pulverringe.

20 Mol% Silberjodid

Ein Kristall mit 20 Mol% AgJ wurde bei 4,60; 7,95 und 9,3 kbar geröntgt. Eine Reflexverschiebung konnte nicht beobachtet werden, bei der Aufnahme m bei 9,3 kbar wird der Reflex leicht diffus, was als Beginn einer Reaktion gedeutet werden könnte. Zwei Kristalle mit 10 Mol% AgJ, die bis 7 kbar untersucht wurden, zeigten in diesem Druckbereich keine Reaktion.

3.32 Messungen an Pulvern

Die Messungen an Pulvern sollten dazu dienen, die Messungen an Einkristallen zu überprüfen und sie zu ergänzen. Vor allem im Bereich geringer Gitterkonstantendifferenzen, bei denen eine Aufspaltung der {220}-Reflexe nicht mehr beobachtet werden kann, bieten die Pulveraufnahmen noch die Möglichkeit, Gitterkonstanten z.B. am (111) und (311)-Reflex (für die γ -Struktur) und an (200)-Reflex (H_2 -Struktur) zu messen. (Unter der Annahme, daß das Entmischungsmodell zutrifft.) Pulveraufnahmen wurden von Proben mit 70, 45, 40, 30, 20 und 10 Mol% AgJ angefertigt.

70 Mol% AgJ

Die Reaktion beginnt zwischen 4,46 und 5,12 kbar. Dabei tritt deutlich der (200)-Reflex auf. Die Aufspaltung des (220)-Reflexes ist deutlich zu beobachten, sie entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der bei entsprechenden Einkristallaufnahmen.

Bei 5,63 kbar wird der Aufspaltungsbetrag geringer, er entspricht auch hier gut den Einkristallaufnahmen. Bei 6,55 kbar ist eine Aufspaltung nicht mehr auszumachen. Nach den Gitter-

Konstanten liegen bei diesem Druck praktisch reine Phasen vor, eine Beimischung der jeweils anderen Komponente ist nicht nachzuweisen. Es tritt nach wie vor z.B. der (111)-Reflex auf. Daraus kann geschlossen werden, daß entweder zwei Phasen mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten nebeneinander vorliegen (Entmischungsmodell), oder daß noch ein großer Teil der Tetraeder-Lücken besetzt ist (Modell eines modulierten, kohärenten Gitters). Neue Reflexe, wie sie nach dem Zustandsdiagramm von HINZF (vgl. Abb. 16) beobachtet werden müßten, da die Grenze zum Zweiphasengebiet $H_2 + h_2$ überschritten ist, konnten nicht registriert werden. Bei Druckablassen wird wieder die Aufspaltung des (220)-Reflexes beobachtet.

Eine Untersuchung der Substanz in einer Guinier-Kammer nach HOFMANN - JAGODZINSKI nach dem Versuch ergab diffusere Linien als bei der Ausgangssubstanz. Daraus kann geschlossen werden, daß die Probe entweder unter starken Spannungen steht, oder daß sich die Teilchengröße in erheblichem Maß verkleinert hat, oder daß bei der Rückumwandlung eine homogene Mischung nicht mehr eingetreten ist, so daß es zu lokalen Abweichungen von der Stöchiometrie kommt. Wahrscheinlich ist eine Überlagerung aller drei Effekte.

45 Mol% Silberjodid

Der Start der Reaktion wird bei 8,8 kbar beobachtet, die Unterschiede in den Gitterkonstanten sind aber zu gering, um eine Aufspaltung des (220)-Reflexes nachweisen zu können. Bei 8,95 und 7,77 kbar müssen nach den Gitterkonstanten γ -CuJ und H_2 -AqJ mit nur noch ganz geringen Beimengungen (wenn überhaupt) der jeweils anderen Substanz koexistieren, da sich die Gitterkonstanten nicht signifikant von denen der Reinsubstanzen unterscheiden. Auch hier wurden keine Reflexe beobachtet, die der h_1 - oder h_2 -Phase von CuJ zuzuordnen wären.

40 Mol% AgJ

Hier beginnt beim Pulverpräparat die Entmischung zwischen 5,3 und 6,5 kbar, wobei praktisch reines γ -CuJ und H_2 -AgJ koexistieren. Weitere Druckerhöhung auf 8,51 kbar ergibt für die Endglieder eine geringe Verringerung der Gitterkonstante. Bei Druckerniedrigung wird bei 4,02 kbar nur noch γ -Mischkristall mit gleicher Gitterkonstante wie das Ausgangsmaterial beobachtet.

30 Mol% Silberjodid

Hier tritt zwischen 5,60 und 6,02 die Entmischung ein, sonst ergeben sich während des Versuchsverlaufs keine neuen Gesichtspunkte. Eine nach dem Versuch angefertigte Guinier-Aufnahme ergibt diffuse Linien, aus den Linienschwerpunkten wird eine Gitterkonstante von $6,13 \text{ \AA}$ errechnet. Das entspräche einer geringen Verschiebung zur Kupfer-Seite.

20 Mol% Silberjodid

Hier beginnt die Reaktion zwischen 5,51 und 6,26 kbar, also deutlich früher als bei einem Einkristall gleicher Zusammensetzung, bei dem erst bei 9,3 kbar aus dem Diffuswerden der Reflexe auf eine Reaktion geschlossen werden kann. Auch hier ergab eine Guinier-Aufnahme nach dem Versuch eine geringe Verschiebung der Linienschwerpunkte zur kupferreichen Seite. An Proben mit 10 Mol% AgJ wurden bis 7 kbar keine Reaktion beobachtet.

3.33 Interpretation der Mischkristall-Untersuchungen

In Abb. 35 sind die Ergebnisse der Messungen an Misch-Einkristallen und Pulvern dargestellt unter der Annahme eines Entmischungsmodells. Die Meßpunkte geben die Lage der Grenz-

mischkristalle an. Für die Grenzmischkristalle der γ -Phase wurde die Zusammensetzung bei jeweils vorgegebenem Druck aus den Gitterkonstanten nach der Vegard'schen Regel bestimmt. Hier ist (vgl. Kapitel D 3.3) eine Fehlerbreite von ± 5 Mol% anzunehmen. Ausgefüllte Dreiecke geben die Messungen an Einkristallen, leere Dreiecke die an Pulvern wieder. Dreiecke mit der Spitze nach oben entsprechen Warppunkten, die bei Druckschmelzung, solche mit der Spitze nach unten, die bei Drucksenkung gewonnen wurden. Die senkrechten Balken bezeichnen das Intervall, in dem der Start der Reaktion beobachtet wurde, hier entsprechen die ge-

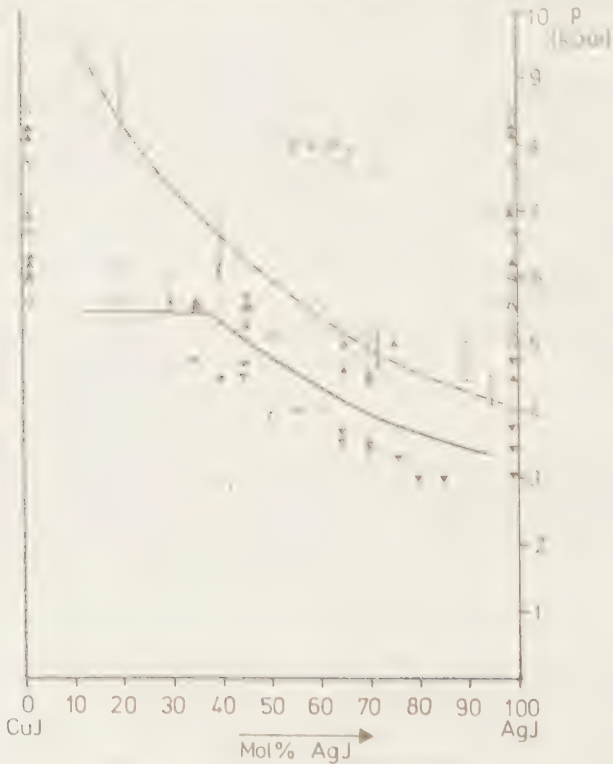
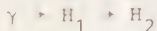


Abb. 35: Ergebnisse der Mischkristall-Untersuchungen
Erläuterungen im Text.

gestrichelten Linien den Pulver-, die durchgezogenen den Einkristallmessungen. Zwischen den Meßpunkten bei Druckerhöhung und denen bei Druckerniedrigung ergibt sich eine Hysterese von ca. 1 kbar. Die durchgezogene Linie gibt die Grenze zwischen dem Einphasengebiet α und dem Zweiphasengebiet $\gamma + H_2$ an, wie sie nach diesen Messungen vertretbar erscheint. Die gestrichelte Linie gibt die Grenze an, bei deren Überschreiten an Einkristallen eine Entmischung beobachtet wurde. Sie hat rein reaktionskinetische Bedeutung, entspricht also nicht einer Gleichgewichtslinie im thermodynamischen Sinn.

Bei allen Messungen an Mischkristallen wurden nur zwei Phasen festgestellt: H_2 -AgJ, das nach den Gitterkonstantenmessungen praktisch rein vorlag, und γ -Phase mit kontinuierlich beobachtbarem CuJ-Gehalt von 5 bis annähernd 100 Mol%. Reflexe, die den H_1 -, h_1 - und h_2 -Phasen zugeordnet werden könnten und die nach dem Zustandsdiagramm von HINZE (1969) im erfaßten Druckbereich auftreten müßten, wurden nicht registriert. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, daß ihr Fehlen, zumindest was das Auftreten der Hochdruckphasen des Kupferjodids angeht, auf reaktionskinetische Gründe zurückgeführt werden muß.

Die auftretenden Reaktionen lassen sich nach folgenden Modellvorstellungen interpretieren: Zunächst kann davon ausgegangen werden, daß unter hydrostatischem Druck aus reaktionskinetischen Gründen nur die Umwandlungen beobachtet werden, die unter Volumeneinsparung verlaufen. Das wären auf der Silberseite die Transformationen



Die entsprechenden Reaktionen auf der Kupferseite lassen nach HINZE keinen Volumeneffekt erkennen.

Nun haben die Messungen an reinem Silberjodid ergeben, daß das

Auftreten der H_2 -Phase auf einen sehr schmalen Druckbereich beschränkt ist. Die Messungen an Mischkristallen zeigen nun, daß schon geringe (Mischungen von CuJ (≈ 5 Mol%)) genügen, um das Auftreten dieser Phase zu unterdrücken, so daß die Umwandlung direkt von der γ - zur H_2 -Phase verläuft.

Bereits die Kristallchemischen Betrachtungen unter Berücksichtigung der Radienverhältnisse ergab, daß die tetraedrische Konfiguration für beide Substanzen rein geometrisch nicht ideal ist. Dabei ist die Abweichung vom Grenzquotienten beim AgJ größer als beim CuJ . Da davon ausgegangen werden kann, daß unter Druck zunächst die Hülle der leicht polarisierbaren Anionen deformiert wird, wird mit zunehmendem Druck das Radienverhältnis ungünstiger. Hierbei hängt der Grad der Instabilität zunächst vom Anteil der Ag^+ -Ionen ab. Daher wird bis etwa 15 Mol% AgJ ein gleichmäßiges Ansteigen der Grenze zwischen dem Einphasengebiet γ und dem Zweiphasengebiet $\gamma + H_2$ beobachtet. Das Verhalten der Einkristallreflexe entspricht in diesen Konzentrationsbereichen demjenigen, welches bei der Umwandlung von reinem AgJ in die H_2 -Phase beobachtet wurde. Aus der Orientierung der Reflexe in Richtung von Pulverringen wird auf einen Zerfall des Einkristalls in kleine Mosaikblöcke geschlossen, deren Orientierung aber noch Zusammenhänge zu den des Ausgangskristalls aufweist. Eine bevorzugte Orientierung der Granenwände kann aus den beobachteten Reflexen nicht abgeleitet werden.

Treibende Kraft der Reaktion dürfte die Umwandlung $\gamma + H_2 \rightarrow AgJ$ sein. Dies bedeutet, daß die Diffusion der Ag^+ -Ionen die Entmischung treibt. Das überrascht zunächst, wenn man die Ionenradien vergleicht ($r_{Ag^+} = 1,22 \text{ \AA}$, $r_{Cu^+} = 0,96 \text{ \AA}$). Nun ist aber bekannt, daß der Selbstdiffusionskoeffizient des Ag^+ in AgJ ungewöhnlich hoch ist (NÖLTING (1964)). Bei Normaldruck sind beide Reinsubstanzen Kationenleiter, bei CuJ wird zusätzlich

ein elektronischer Anteil durch Defektelektronen festgestellt (NÖLTING). HINZE stellte durch Überführungsmessungen fest, daß CuJ bei erhöhtem Druck kein Kationenleiter mehr ist, während die Messungen an Silberjodid, zumindest im Bereich der Phasenumwandlungen, auf eine hohe Kationenbeweglichkeit schließen lassen. Auch diese Beobachtungen stützen die Annahme, daß die Diffusion der Silberionen die Entmischung treibt.

Die Ausbildung von Keimen mit H_2 - (NaCl)-Struktur in der Mischkristallmatrix ist bei hohen Silbergehalten wegen der großen Gitterkonstantenunterschiede mit hohen Spannungen verbunden. Dies trägt mit dazu bei, die Qualität der Einkristalle bei der kombinierten Umwandlung und Entmischung zu verschlechtern.

Bei höheren Kupfergehalten ist diese Spannungskomponente geringer, da sich hier die Gitterkonstanten immer mehr angleichen. Hier bleibt die γ -Mischkristallmatrix mit überwiegend Cu^+ -Ionen in Tetraederlücken weitgehend erhalten. In dieser Matrix bilden sich weitgehend kohärente Bereiche mit Ag^+ -Ionen in oktaedrischer Koordination. Die Ausbildung dieser Bereiche vollzieht sich bei einem Druck von ca. 5,75 kbar, der bei einem Silberjodidgehalt von weniger als 45 Mol% nahezu unabhängig von der Konzentration ist.

Bei höheren Drücken ist die Koexistenz von fast reinem CuJ mit H_2 -AgJ dadurch begünstigt, daß sich die Gitterkonstanten angleichen (6,05 bzw. 6,07 Å) und die Volumenkompressibilitäten sich wenig unterscheiden ($2,5 \cdot 10^{-6} \text{ kp}^{-1} \text{ cm}^2$ für γ -CuJ und $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ kp}^{-1} \text{ cm}^2$ für H_2 -AgJ nach HINZE (1969)).

Für ein solches Modell spricht auch das unterschiedliche Verhalten von Einkristall- und Pulverproben. Die gestrichelte Linie in Abb. 35 gibt den ungefähren Verlauf des Starts der Reaktion bei Einkristallen an. Während diese Linie bei hohen Silbergehalten ungefähr parallel zur Phasengrenze verläuft,

weicht sie bei hohen Kupfergehalten deutlich davon ab. Dies weist darauf hin, daß bei höheren Kupfergehalten das γ -Gitter weitgehend stabil bleibt und daß immer höher werdende Aktivierungsenergien erforderlich werden um eine Reaktion einzuleiten. Bei Pulvern, bei denen von vorneherein Gitterstörungen in stärkerem Maße vorhanden sind, ist die erforderliche Aktivierungsenergie geringer, daher ist bei ihnen kaum eine Abweichung von der Grenzlinie zu beobachten.

Auch der Vergleich von zwei Drehaufnahmen, die nach dem Versuch von eingesetzten Kristallen angefertigt wurden, stützt diese Vorstellung. Während bei dem Kristall mit 95 Mol% AgJ (Abb. 30) nur noch Pulverringe mit Textureffekten beobachtet werden, zeigt die Aufnahme eines Kristalls mit 40 Mol% AgJ (Abb. 31) deutliche, wenn auch diffuse Einkristallreflexe. Auch diese Beobachtung spricht dafür, daß bei hohem Silbergehalt der Kristall auf Grund der hohen Spannungen, die bei der Ausbildung von Bereichen mit H_2 -Struktur im Mischkristall wegen der unterschiedlichen Gitterkonstanten auftreten, in größerem Ausmaß zerstört wird. Bei geringem Silbergehalt bleibt der Gitterverband überwiegend erhalten.

Die Beobachtung des Ablaufs der Reaktion (vgl. Abb. 29b und c) läßt darauf schließen, daß sich bei Übersättigung, in diesem Fall eingestellt durch Druckerhöhung, zahlreiche Keime mit H_2 -AgJ-Struktur bilden. Auf Grund der hohen Diffusionsrate der Silberionen "fressen" diese Keime das Mischkristallgebiet auf. Dadurch verarmen die verbleibenden Bereiche mit ZnS-Struktur relativ an Silber. Die Rückdiffusion der Kupferionen kann entlang der durch diese Vorgänge im Gitter erzeugten Störungen erfolgen. Das Auftreten dreier Reflexe (Abb. 29c) (Ausgangsmischkristall, H_2 -AgJ, "verarmter" Mischkristall) ist so zu erklären, daß noch nicht umgewandelte und bereits umgewandelte Gebiete nebeneinander vorkommen.

E. ZUSAMMENFASSUNG

Für die röntgenographische Untersuchung von Einkristallen und Kristallpulvern unter Gasdruck wurde eine Röntgenkamera entwickelt. Als Probenbehälter dient ein Autoklav mit Borcarbidfenstern, der für einen Maximaldruck von 10 kbar ausgelegt und berechnet wurde. Zur Halterung und Justierung des Autoklaven war die Anfertigung eines euzentrischen Goniometerkopfes erforderlich, der ausreichende Stabilität mit hoher mechanischer Genauigkeit verbindet. Mit der Kamera wurden mit monochromatischer Rhodium K_{α} -Strahlung Einkristallaufnahmen nach dem Schwenkverfahren und Pulveraufnahmen bei Gasdrücken bis zu 9,3 kbar angefertigt.

Kristalle von den zu untersuchenden Substanzen - Silberjodid, Kupferjodid und Mischkristalle der beiden - wurden nach zwei verschiedenen Verfahren gezüchtet. In Silica-Gelen gelang bei systematischer Variation der Komponenten die Züchtung von β -AgJ und γ -CuJ Einkristallen von guter Qualität. Unter hydrothermalen Bedingungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln - HJ, KJ-Lösungen und AgNO_3 -Lösungen - Versuche zur Züchtung von γ -AgJ und γ -Mischkristallen durchgeführt. Dabei gelang erstmals die Züchtung von kubischen γ -Silberjodid-Einkristallen. Zusätzlich wurden Paramorphosen von γ -AgJ nach α -AgJ, der Hochtemperaturmodifikation, die morphologisch nachgewiesen werden konnten, hergestellt. Einkristalle aus dem gesamten Mischungsbereich konnten in sehr guter Qualität und genau definierter Zusammensetzung gezüchtet werden.

An Einkristallen und Pulvern wurde das Transformationsverhalten der Reinsubstanzen untersucht. Während bei Kupferjodid bis 8,5 kbar keine Phasenumwandlung festgestellt wurde, konnten die Phasengrenzen der bekannten Umwandlungen des Silberjodids mit höherer Genauigkeit als bisher eingemessen wer-

den. Beim Umwandlungsverhalten wurden bisher nicht berichtete Effekte beobachtet. Für die in einem sehr schmalen Druckbereich auftretende erste Hochdruckmodifikation wird ein Strukturvorschlag unterbreitet, der eine Schichtstruktur vorsieht. Alle beobachteten Einkristall- und Pulverreflexe konnten unter der Annahme einer tetragonalen Zelle mit $a = 4,566 \text{ \AA}$, $c = 5,973 \text{ \AA}$ indiziert werden. Als Raumgruppe wird $P 4/nmm$ mit Silber in den Positionen $a: 0,0,0; 1/2,1/2,0$ und Jod in den Positionen $c: 0,1/2,z; 1/2,0,\bar{z}$ mit $z = 0,307$ vorgeschlagen. Der bei zunehmendem Druck an diese Phase anschließende Übergangszustand konnte eindeutig als Gemisch zweier Phasen identifiziert werden.

An Einkristallen und Pulvern der Mischglieder wurde das Mischungs- und Entmischungsverhalten in Abhängigkeit vom Druck untersucht. Es konnten druckabhängige Reflexaufspaltungen und -Verschiebungen beobachtet werden. Die Zusammensetzung der Grenzmischkristalle wurde aus den Gitterkonstanten bestimmt. Das unterschiedliche Verhalten von Kristallen mit hohem Silber- bzw. Kupfergehalt wird über das Diffusionsverhalten der Kationen und die auftretenden Spannungen auf Grund der Gittermetrik erklärt.

F. ANHANG

Berechnung des Autoklaven

Über die Berechnung von Autoklaven für extreme Druckverhältnisse herrscht in der Literatur keine Einigkeit. Die Berechnungen des Autoklaven für die Röntgenkamera wurde nach den Angaben von BUCHTER (1967) und KANTOROWITSCH (1955) durchgeführt.

Bei Betriebsdrücken von 10 kbar und darüber treten an der Innenfaser des Autoklaven Belastungen auf, denen auch hochfeste Materialien nicht mehr gewachsen sind. Die Vergrößerung der Wanddicke führt bei Radienverhältnissen von $R_a/R_i > 3$ zu keiner wesentlichen Verbesserung mehr. Um Spannungsspitzen an der Innenfaser zu reduzieren und um einen gleichmäßigeren Spannungsverlauf zu erzielen, werden eine oder mehrere Lagen auf das Kernrohr aufgeschrumpft. Hierbei ist der Außendurchmesser des Kernrohrs um einen gewissen Betrag - das Schrumpfmaß - größer als der Innendurchmesser des Schrumpfmantels. Durch Aufheizen des Schrumpfmantels dehnt sich dieser soweit aus, daß er über das Kernrohr geschoben werden kann. Beim Abkühlen wirkt die Rückstellkraft, die vom Mantel ausgeübt wird, als Außendruck - Schrumpfdruck - auf das Kernrohr. Durch geeignete Wahl von Material und Abmessungen lassen sich die resultierenden Endspannungen günstig beeinflussen.

Als Material für den Autoklaven kommen nur Stähle mit hoher Zugfestigkeit, großer Dehnung und hoher Kerbschlagzähigkeit in Betracht. Da das Kernrohr stärker beansprucht wird, sollte hier qualitativ höherwertiges Material eingesetzt werden, für eventuelle Heizversuche ist eine erhöhte Warmfestigkeit wünschenswert. Für das Kernrohr wurde MONIX 3K, für den Schrumpfmantel ATRIX 23, beide von Röchling gewählt. Die

zur Berechnung verwendeten Materialdaten sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Kenndaten der Materialien für den Autoklaven

Material	Streckgrenze [kp·mm ⁻²]	Dehnung [%]	Kerbschlagzähigkeit [m·kp·cm ⁻²]	E-Modul [kp·mm ⁻²]
MONIX 3K	95	14	9	--
ATRIX 23	55	17	8	21 000

Wenn die Radien des Kernrohrs (Innenradius = R_i , Außenradius = Berührungstadius + Schrumpfmaß = $R_c + \Delta$) und des Schrumpfmantels (Innenradius = R_c , Außenradius = R_a) festgelegt sind, können Schrumpfmaß und Schrumpfdruck berechnet werden. Nach KANTOROWITSCH ist das Schrumpfmaß:

$$\Delta = \frac{P_o}{E} R_c$$

Δ = Schrumpfmaß

P_o = Innendruck

E = Elastizitätsmodul

Ersetzt man in dieser Formel den Innendruck P_o durch die Streckgrenze des Materials des Schrumpfmantels, dividiert durch einen Sicherheitsfaktor SF, so erhält man:

$$\Delta = \frac{\sigma_z}{SF \cdot E} R_c$$

mit $\sigma_z = 55 \text{ kpmm}^{-2}$; SF = 1,4; E = 21 000 Kp·mm⁻² und $R_c = 38,25 \text{ mm}$ ergibt sich Δ zu 0,071 mm. Der Schrumpfdruck P_s errechnet sich nach BUCHTER zu:

$$P_s = \frac{\Delta \cdot E}{2 \cdot R_c^3} \cdot \frac{(R_a^2 - R_c^2) \cdot (R_c^2 - R_i^2)}{R_a^2 - R_i^2} = 11,98 \text{ kp mm}^{-2}$$

Der Spannungsverlauf in der Autoklavenwand errechnet sich für Innendruck zu:

$$\sigma_t = P \cdot \frac{R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \cdot \left(1 + \frac{R_1^2}{R^2} \right)$$

und für Außendruck zu:

$$\sigma_t = P \cdot \frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \cdot \left(1 + \frac{R_2^2}{R^2} \right)$$

wobei für die einzelnen Berechnungsfälle als Drücke P_b (Betriebsdruck) und P_s , als Radien R_i , R_c und R_a gewählt werden. Die Temperaturdifferenz, bei der der Schrumpfmantel gerade über das Kernrohr paßt, errechnet sich nach

$$\Delta t = \frac{\Delta}{\alpha R_c} = 153^\circ\text{C} \quad \alpha = \text{lin. Wärmeausdehnungskoeffizient}$$

Um eine einwandfreie Passung zu erreichen, wird der Schrumpfmantel auf ca. 300°C erhitzt.

Den Spannungsverlauf im Autoklaven zeigt Abb. 36. Im einzelnen ergeben sich folgende Spezialfälle:

a) Schrumpfspannungen

1.) an der Innenwand des Kernrohrs

$$\sigma_{sKi} = - 2 P_s \frac{R_c^2}{R_c^2 - R_i^2} = -25,72 \text{ kp mm}^{-2}$$

2.) an der Außenwand des Kernrohrs

$$\sigma_{sKc} = - P_s \frac{R_c^2}{R_c^2 - R_i^2} \left(1 + \frac{R_i^2}{R_c^2} \right) = -13,74 \text{ kp mm}^{-2}$$

3.) an der Innenwand des Schrumpfmantels

$$\sigma_{sAc} = P_s \frac{R_a^2 + R_c^2}{R_a^2 - R_c^2} = 24,67 \text{ kp mm}^{-2}$$

4.) an der Außenwand des Schrumpfmantels:

$$\sigma_{sAa} = P_s \frac{2 \cdot R_c^2}{R_a^2 - R_c^2} = 12,69 \text{ Kp mm}^{-2}$$

b) Spannungen, hervorgerufen durch den Betriebsdruck von 10 kbar:

1.) an der Innenwand

$$\sigma_{bKi} = P_b \frac{R_a^2 + R_i^2}{R_a^2 - R_i^2} = 104,85 \text{ Kp mm}^{-2}$$

2.) an der Berührungsfläche

$$\sigma_{bKc} = \sigma_{bAc} = P_b \frac{R_i^2}{R_a^2 - R_i^2} \left(1 + \frac{R_a^2}{R_i^2} \right) = 9,43 \text{ Kp mm}^{-2}$$

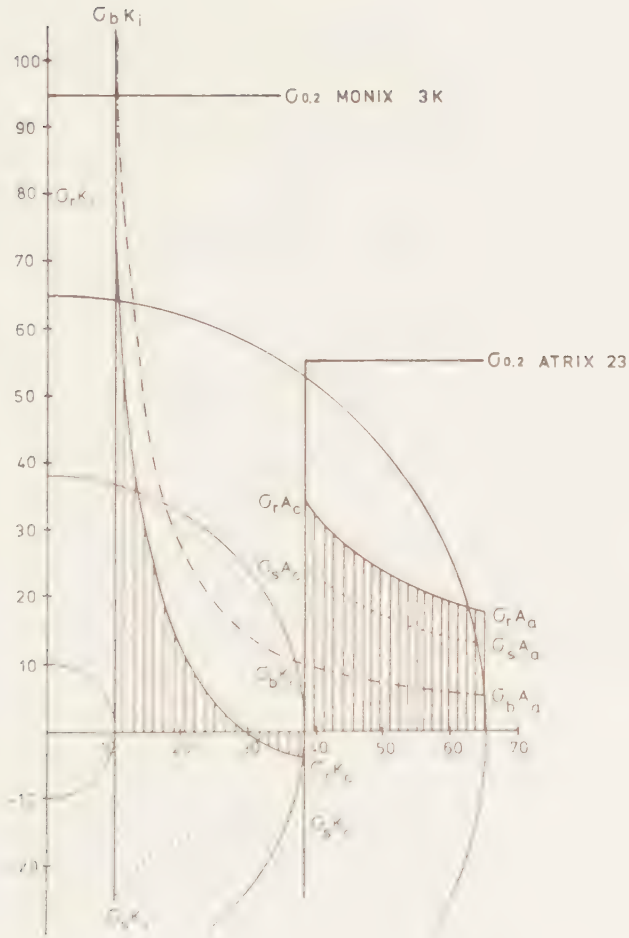


Abb. 36: Spannungsverlauf im Autoklaven. Die schraffierte Fläche entspricht den resultierenden Spannungen bei einem Betriebsdruck von 10 kbar. Weitere Erläuterungen im Text.

3.) an der Außenwand

$$\sigma_{bAa} = P_b \frac{2 \cdot R_i^2}{R_a^2 - R_i^2} = 4,85 \text{ Kp mm}^{-2}$$

c) resultierende Endspannungen:

1.) an der Innenwand des Kernrohrs

$$\sigma_{rKi} = \sigma_{bKi} - \sigma_{sKi} = 79,13 \text{ Kp mm}^{-2}$$

2.) an der Außenwand des Kernrohrs

$$\sigma_{rKc} = \sigma_{bKc} - \sigma_{sKi} = -4,31 \text{ Kp mm}^{-2}$$

3.) an der Innenwand des Schrumpfmantels

$$\sigma_{rAc} = \sigma_{bAc} + \sigma_{sAc} = 34,10 \text{ Kp mm}^{-2}$$

4.) an der Außenwand des Schrumpfmantels

$$\sigma_{rAa} = \sigma_{bAa} + \sigma_{sAa} = 17,54 \text{ Kp mm}^{-2}$$

G. LITERATURVERZEICHNIS

- ADAMS, L.H. und DAVIS, B.L. 1965, Am.J. Science 263, 359-83
- AMINOFF, G. 1922a, Z. Krist. 57, 180-85
- AMINOFF, G. 1922b, Geol.Foren. Stockholm Forh. 44, 444
- BARNETT, J.D. und HALL, H.T. 1964, Rev. Sci. Instr. 35, 175
- BARTH, T. und LUNDE, G. 1926, Zt. physik. Chemie 122, 293
- BASSETT, W.A. und TAKAHASHI, T. 1965, Am. Mineralogist 50, 1576-94
- BASSETT, W.A., STOOK, P.W. und TAKAHASHI, T. 1967, Rev. Sci. Instr. 38, 37
- BLANK, Z., SPEYER, D.M., BRENNER, W. und OKAMOTO, Y. 1967, Nature 216, 1103-4
- BLOCH, R. und MÖLLER, H. 1931, Zt. physik. Chemie 152, 245-48
- BRIDGMAN, P.W. 1915, Proc. Am. Acad. 51, 47
- BRIDGMAN, P.W. 1937, Proc. Am. Acad. 72, 63-5
- BRIDGMAN, P.W., The Physics of High Pressure, London 1958
- BUCHTER, H.H., Apparaturen und Armaturen der chemischen Apparatechnik, Berlin 1967
- BUERGER, M.J. 1961, Forts. Miner. 39, 9-24
- BURLEY, G. 1963a, Am. Mineralogist 48, 1266-76
- BURLEY, G. 1963b, J.Chem. Phys. 38, 2807-12
- COCHRANE, G. 1967, Brit. J. appl. Phys. 18, 687-8
- O'CONNOR, J.J., DIEPIETRO, M.A., ARMINGTON, A.F. und RUBIN, B. 1966, Nature, 212, 68
- CROMER, D.T., MANN, J.B. 1968, acta cryst. A24, 321-4
- D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1967
- DAVEY, W.P. 1922a, Phys. Rev. 19, 248-50

- DAVEY, W.P. 1922b, Phys. Rev. 19, 538
- DAVIS, B.L. und ADAMS, L.H. 1964a, J. Phys. Chem. Solids 25, 1379
- DAVIS, B.L. und ADAMS, L.H. 1964b, Science 146, 519-21
- DICKINSON, S.K. 1970, Ionic, Covalent and Metallic Radii of the Chemical Elements, Physical Sciences Papers Nr. 439
Air Force Cambridge Research Laboratories
- DUECKER, H.C. und LIPPINCOTT, E.R. 1964, Science 146, 1295-97
- DORNER, C. 1969, Diplomarbeit, München
- DORNER, C. und JAGODZINSKI, H. 1971, Kristall und Technik 1, 427-44
- EDWARDS, A.L. und DRICKAMER, H.G. 1961, Phys. Rev. 122, 1641-57
- FISHMAN, E. und DRICKAMER, H.G. 1966, Analytical Chemistry 38, 804-6
- FREUD, P.J. und SCLAR, C.B. 1969, Rev. Sci. Instr. 40, 434
- FREVEL, L.K. 1935, Rev. Sci. Instr. 6, 214
- FUNKE, K., KALUS, J. und LECHNER, R.E. 1974, Solid State Comm. 14, 1021-4
- GOTO, T., TANAHASHI, T. und UETA, M. 1969, J. Phys. Soc. Japan 24, 314-27
- GULINGANT, L. und VODAR, B. 1964, C.R. Acad. Sci. Paris 270, 491
- HALBERSTADT, E.S. 1967, Nature 216, 574
- HARTMANN, P. und PERDOK, W.G. 1955, acta cryst. 8, 49-52
- HELMHOLZ, L. 1935, J. Chem. Phys. 3, 740-7
- HENISCH, H.K. 1968, Helv. Physica acta 41, 888-97
- HENIMICH, W.K., DENNIS, J. und SANDRA, J.D. 1965, J. Phys. Chem. Solids 26, 493-500
- HERRMANN, J. 1964, Hochdruckphysik, VEB Verlag Technik, Berlin
- HINZE, E. 1965, Diplomarbeit, Bonn

- HINZE, E. 1969, High Temperatures - High Pressures 1, 53-75
- HOFMANN, E.G. und JACOBSEN, R. 1931, Z. f. Krist. 48, 601-10
- HOLMES, H.N. 1917, J. Franklin Inst. 18, 743-73
- HOSHINO, S. 1957, J. Phys. Soc. Japan 12, 315-26
- HOSHINHO, S. und MIYAKE, S. 1954, Sci. Ind. Phot. 25, 154
- HUGGINS, M.L., in ENOLICHOWSKI, R. (Hrsg.), Phase Transformations in Solids, New York 1951
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, Birmingham 1952
- JACOBS, R.B. 1938, Phys. Rev. 54, 325-31
- JAGODZINSKI, H. 1949, acta cryst. 2, 201-8
- JAMIESON, J.C. und LAWSON, A.W. 1962, J. appl. Phys. 33, 776
- KABALKINA, S.S. und VERESCHAGIN, L.F. 1960, C.R. Acad. Sci. URSS 131, 300
- KANTOROWITZ, S.B., Die Partizipien der Apparate und Maschinen für die chemische Industrie, Berlin 1955
- KASPER, J.S. und BRANDHORST, H. 1964, J. Chem. Phys. 41, 3768
- KLEBER, W., Einführung in die Kristallographie, Berlin 1964
- KOLKMEIJER, N.H. und Van HENGEL, J.W.A. 1934, Z. Krist. 88, 317-22
- KRUG, J. und SIEG, L. 1952, Z. Naturforsch. 7A, 369-71
- LAWSON, A.W. und RILEY, N.A. 1949, Rev. Sci. Instr. 20, 763
- LAWSON A.W. und TING YUAN TANG 1950, Rev. Sci. Instr. 21, 815
- LEHMANN, O. 1877, Z. Krist. 1, 492
- LIESER, K.H. 1958, Fortschr. Min. 36, 96-118
- LUNDE, G. und ROSBAUD, P. 1929, Z. f. Physik. Chem. 67, 115-7
- LUTH, W.C. und TUTTLE, O.F. 1963, Am. Mineralogist 48, 1401-3

- MAJUMDAR, A.J. und ROY, R. 1959, J. Phys. Chem. 63, 1858-60
- MALLARD, E. und LeCHATELIER, H. 1883, C.R. 97, 102
- MEYER, H.O.A., BELL, D.M. und ENGLAND, J.L., Annual Report of the Geophysical Laboratory 1966-67, 541
- MIYAKE, S., HOSHINHO, S. und TAKENAKA, T. 1952, J. Phys. Soc. Japan 7, 19
- MOORE, M.J. und KASPER, J.S. 1968, J. Chem. Phys. 48, 2446-50
- MOROSIN, B. und SCHIRBER, J.E. 1969, Physics Letters 30A, 512-3
- MULLER, A. 1941, Proc. Roy. Soc. 178, 227
- MUNRO, D.C., in BRADLEY, R.S. (Hrsg.), High Pressure Physics and Chemistry, London 1963
- MURPHY, J.C., KUES, H.A. und BOHANDY, J. 1968, Nature 218, 165-6
- NEFF, H., Grundlagen und Anwendungen der Röntgenfeinstrukturanalyse, München 1962
- NEUHAUS, A. 1964, Chimia 18, 93-103
- NEUHAUS, A. und HINZE, E. 1966, Ber. d. Bunsenges. 70, 1073-80
- NÖLTING, J. 1964, Ber. d. Bunsenges. 68, 932-9
- PENZKOFER, B. 1974, Diplomarbeit, München
- PEREZ-ALBUERENE, E.A., FORSGREN, K. und DRICKAMER, H.G. 1964 Rev. Sci. Instr. 35, 29
- PIERMARINI, G.J. und WEIR, C.E., 1962, J. Res. NBS 66A, 325-31
- PISTORIUS, C.W.F.T. 1965, J. Phys. Chem. Solids 26, 1003-11
- POULTER, T.C. 1930, Phys. Rev. 35, 297
- PRAGER, P.R. 1974, acta cryst. A30, 369-73
- QUERCIGH, E. und STRUEVER, G. 1914, Rendiconti R. Acad. Lincei 23, 446, 711, 825
- RAU, H. 1967, Nachr. Chem. Technik 15, 295-6

- RIGGLEMAN, B.M. and DRICKAMER, H.G. 1963, J. Chem. Phys. 38, 2721-24
- RODWELL 1883, Phil. Trans. 173, 1125
- SCHNEER, C.J. und WHITING, R.W. 1963, Am. Mineralogist. 48, 737-58
- SCHOCK, R.N. und KATZ, S. 1967, J. Phys. Chem. Solids 28, 1985-93
- SIEG, L. 1953, Naturw. 40, 439
- SLYKHOUSE, T.E. und DPICKAMER, H.G. 1958, J. Phys. Chem. Solids 7, 207-9
- STROCK, L.W. 1934, Z. Phys. Chem. 25b, 441
- STROMBERG, H.D. und SCHOCK, R.N. 1970, Rev. Sci. Instr. 41, 1880-1
- TAKAHASHI, T., KUWABARA, K. und YAMAMOTO, O. 1969, J. electrochem. Soc. 116, 357-60
- TAMMANN, G. 1911, Z. Physik. Chem. 75, 733-62
- TELTOW, J. 1950, Ann. Phys. 5, 63
- TUBANDT, C. und LORENTZ, E. 1914, Z. Phys. Chem. 87, 513-43
- TUBANDT, C., RINDTORFF, E. und JOST, W. 1927, Z. anorg. allg. Chem. 165, 195
- VAN VALKENBURG, A. 1964, J. Res. NBS 68A, 97-103
- VERESCHAGIN, L.F. und BRANDT, J.V. 1956, C.R. Acad. Sci. URSS 108, 423
- VERESCHAGIN, L.F., KABALKINA, S. und EBDOKIMONA, V.V. 1958, Pribery i Tekhn. Eksperim 3, 90
- VERMA A.R. und KRISHNA, P., Polymorphism and Polytypism in crystals New York 1966
- WEIR, C.E., BLOCK, S. und PIERMARINI, G.J. 1965, J. Res. NBS 69A, 275
- WERNECKE, W. 1871, Poggendorfs Annalen 142, 560-73
- WERNER, P.E. 1969, Arkiv Kemi. 31, 513

WILSEY, R.B. 1921, Phil. Mag. 42, 262

WILSEY, R.B. 1923, Phil. Mag. 46, 487

WYKOFF, R.W.G. und POSNJAK, E.W. 1922, J. Am. Chem. Soc. 44,
30

v. ZEPHAROVICH, V. 1880, Z. Krist. 4, 119-21

Mein aufrichtiger Dank für die Anregung zu dieser Arbeit, die Hilfe bei ihrer Durchführung und die fruchtbaren Diskussionen über ihre Probleme gilt Herrn Prof. Dr. H. Jagodzinski.

Herrn Prof. Dr. M. Korekawa danke ich besonders herzlich für seine Bereitschaft, alle Beugungsprobleme geduldig zu diskutieren. Herrn Dr. K.-L. Weiner danke ich für wertvolle technische Anregungen.

Die technischen Voraussetzungen für die Messungen schufen die Herren K.-H. Wiechers und J. Müller; ihnen gilt mein besonderer Dank für die sorgfältige Konstruktion und Herstellung der Apparatur. In diesen Dank möchte ich auch alle Herren der Werkstatt einschließen, die beim Aufbau mitgeholfen haben.

Frau Ch. Heck danke ich herzlich für ihre Hilfe bei der Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Messungen.

Danken möchte ich auch meinen Kollegen Dr. F. Frey, Dipl.-Phys. J. Ihringer und Dr. P. Mirwald für kritische Diskussionen, Dipl.-Phys. J. Herrmann und Dipl.-Min. Ch. Kalus für ihre Hilfe bei der Erstellung von Rechenprogrammen.

Fräulein I. Oppermann und Fräulein A. Schmid danke ich für ihre Hilfe bei Röntgenaufnahmen, Herrn Z. Gappa für die photographische Reproduktion der Bilder.

Dank schulde ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die im Rahmen des Schwerpunktprojekts "Chemie unter extrem hohen Drucken und Temperaturen" Personal- und Sachmittel zur Verfügung stellte.

Lebenslauf

Am 12.7.1944 wurde ich in Trossingen als Sohn des Dr.-Ing. Paul Dorner und seiner Ehefrau Leonore geb. Dermietzel geboren. Hier besuchte ich auch von 1950 bis 1954 die Volksschule und von 1954 bis 1960 das Progymnasium, das ich mit der Mittleren Reife verließ. Ab 1960 war ich Schüler des Gymnasiums Schwenningen, wo ich im Februar 1963 die Reifeprüfung ablegte.

Vom Sommersemester 1963 bis zum Vordiplom im Wintersemester 1965/66 studierte ich in Bonn Mineralogie. Dieses Studium setzte ich ab Sommersemester 1966 in München fort bis zur Diplom-Hauptprüfung im Sommer 1969. Während der letzten vier Semester fertigte ich im Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität, auf Anregung von Herrn Professor Dr. H. Jagodzinski, die Diplomarbeit unter dem Thema "Entmischungerscheinungen im System Zinnstein (SnO_2) - Rutil (TiO_2) unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung erhöhten Drucks" an.

Ab 1.1.1970 war ich dann im Rahmen des DFG-Schwerpunktprojekts "Chemie unter hohen Drucken und Temperaturen" am Institut für Kristallographie der Universität München zunächst als wiss. Hilfskraft, ab 1.1.1972 als wiss. Angestellter beschäftigt.

